

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 439 777 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: 07.09.94

(21) Anmeldenummer: 90124495.4

(22) Anmeldetag: 18.12.90

(51) Int. Cl. 5: **C08G 77/14, C08G 77/38,
C09D 183/06, C08J 3/28,
C08L 83/06, C08G 77/48**

(54) Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere, deren Herstellung und Verwendung.

(30) Priorität: 01.02.90 DE 4002922

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.08.91 Patentblatt 91/32

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
07.09.94 Patentblatt 94/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 247 501 EP-A- 0 262 806
EP-A- 0 266 895 EP-A- 0 278 618
US-A- 2 983 745 US-A- 3 197 432
US-A- 4 208 319

EUROPEAN POLYMER JOURNAL Band 9,
1973, Seiten 1165-1171, Oxford, GB; J.-E.
HERZ et al.: "Préparation et caractérisation
dereticulats-modèle de polydiméthylsiloxa-
nes"

(73) Patentinhaber: **WACKER-CHEMIE GMBH**
Hanns-Seidel-Platz 4
D-81737 München (DE)

(72) Erfinder: **Herzig, Christian, Dr.**
Schröckenbauer 1
W-8221 Taching (DE)
Erfinder: **Gilch, Doris**
Axöder Ring 104
W-8330 Eggenfelden (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Rank Xerox (UK) Business Services
(3. 10/3.09/3.3.3)

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 439 777 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxanopolymere sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxan-

5 copolymere in durch Licht vernetzbaren Zusammensetzungen.
Aus US-A 4 617 238 (ausgegeben 14. Oktober 1986, J.V. Crivello et al., General Electric Company) sind Organopolysiloxane bekannt, die je Molekül mindestens eine Si-gebundene vinyloxyfunktionelle Gruppe der Formel

10 $H_2C = CH-O-G-$

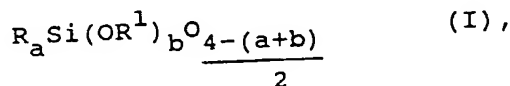
enthalten, wobei G ein Alkylrest ist oder einen Alkylrest bedeutet, der mindestens durch ein zweiwertiges Heteroatom oder eine Kombination von Heteroatomen unterbrochen ist. In US-A 4 617 238 sind durch Licht vernetzbare Zusammensetzungen beschrieben, die die vorstehend genannten Organopolysiloxane enthalten, sowie Oniumsalze, die die kationische Polymerisation dieser Organopolysiloxane katalysieren.

15 In US-A 4 208 319 (ausgegeben 18. Juni 1980, P. August et al., Wacker-Chemie GmbH) ist die Umsetzung von vier aliphatische Doppelbindungen enthaltende organische Verbindung, wie z. B. Tetraallyl-ethan, mit einem Silan mit Si-gebundenem Wasserstoff in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoffatom an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator beschrieben. Bei
20 dieser Umsetzung werden praktisch 100 % d. Th. betragende Ausbeuten an 3 aliphatische Doppelbindungen enthaltendem Organosilan erhalten. Die so erhaltenen Organosilane werden als Verstärkungsadditive in durch Schwefel oder Radikale vernetzbare Massen auf Grundlage von organischen Polymeren und Füllstoffen verwendet.

Es bestand die Aufgabe, Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxanopolymere bereitzustellen, die in
25 einem einfachen Verfahren herstellbar sind, wobei das Verfahren es erlaubt, an einem Siliziumatom mehr als eine Alkenyloxygruppe einzuführen. Weiterhin bestand die Aufgabe Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxanopolymere bereitzustellen, welche bei Einwirkung von Licht, insbesondere von Ultraviolettlicht, unter kationischer Polymerisation besonders rasch vernetzen. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind

30 Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxanopolymere enthaltend
(a) Siloxaneinheiten der Formel



35

wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

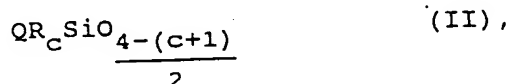
40 R^1 gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, 2 oder 3

und die Summe a + b nicht größer als 3 ist,

45 (b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel

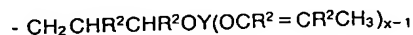


50

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1 oder 2 ist,

55 Q einen Rest der Formel



bedeutet,

wobei R² gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,

Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH
- OR³ (wobei R³ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- OSiR₃⁴ (wobei R⁴ einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

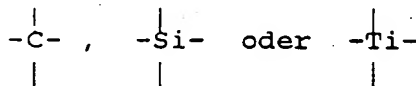


(wobei R³ die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet) substituiert sein kann, oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann, oder einen dreiwertigen Rest der Formel

=P, =P=O oder =SiR⁵

bedeutet, wobei R⁵ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet, oder ein vierwertiges Element, wie

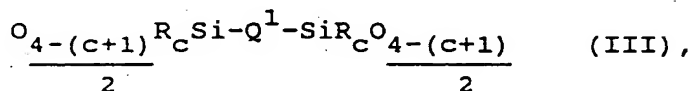


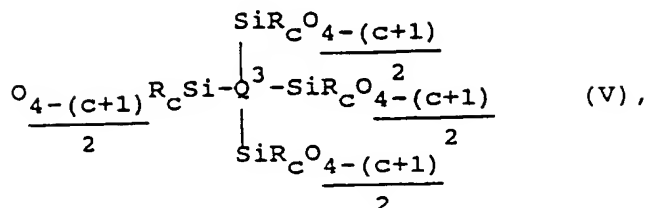
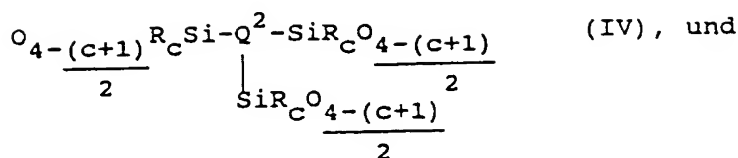
bedeutet und

x 3, 4, 5 oder 6 ist,

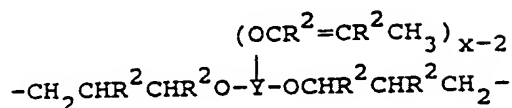
und gegebenenfalls

(c) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel

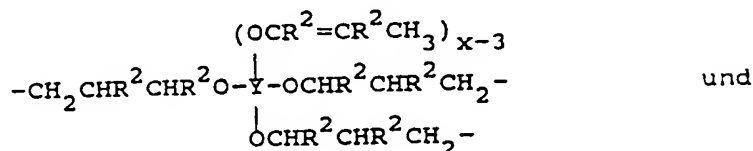




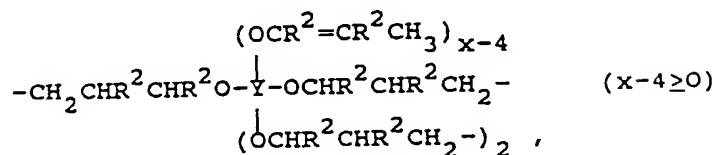
wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
Q¹ einen Rest der Formel



Q² einen Rest der Formel



Q³ einen Rest der Formel



wobei R², Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, bedeutet.

Vorzugsweise enthalten die Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxanopolymere Siloxaneinheiten der Formel (I), je Molekül mindestens eine siloxaneinheit der Formel (II) und je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe der Einheiten der Formel (III), (IV) und (V).

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxanopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß

in einer 1. Stufe
eine mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel

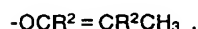


wobei R^2 , Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
mit einem Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in
5 Gegenwart von einem die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an eine aliphatische Doppelbindung
fördernden Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatische Doppelbin-
dung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) ein solches
ist, daß Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei Alkenylgruppen
A der Formel



wobei R^2 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden und dann
in einer 2. Stufe

15 die Doppelbindung in den Alkenylgruppen A zu dem dem Ethersauerstoffatom benachbarten Kohlenstoff-
atom umgelagert wird durch Erhitzen des in der 1. Stufe gewonnenen Alkenylgruppen aufweisenden
Siloxancopolymeren in Gegenwart eines eine solche Umlagerung der Doppelbindung fördernden Katalysa-
tors (4), wobei Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei
Alkenyloxygruppen B der Formel



wobei R^2 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden.

Vorzugsweise ist x 3 oder 4 und Y ein dreiwertiger oder vierwertiger Rest.

25 Die erfindungsgemäßen Alkenyloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxane besitzen vorzugsweise
eine Viskosität von 5 bis $5 \cdot 10^5$ mPa·s bei 25 °C, bevorzugt 50 bis 50 000 mPa·s bei 25 °C.

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-
Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-
Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der
30 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste,
wie der n-Dodecylrest, Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclo-
hexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und
Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie
der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

35 Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der
2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m-, und
p-Chlorphenylrest.

Beispiele für Alkylreste R^1 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-
Butyl-, und tert.-Butylrest. Bevorzugt sind der Methyl- und Ethylrest. Beispiele für Alkylreste R^1 , die durch
40 ein Ethersauerstoffatom substituiert sind, sind der Methoxyethylen- und Ethoxyethylenrest.

Bevorzugt ist der Rest R^2 ein Wasserstoffatom.

Beispiele für Alkylreste R^3 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-
Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest.

Beispiele für Reste R^5 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-
45 Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-
Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der
2,2,4-Trimethylpentylrest, Alkenylreste, wie der Vinyl- und der Allylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-,
Cyclohexyl-, Cycloheptylreste und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenylrest; Alkarylreste, wie o-,
m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -
50 Phenylethylrest.

Bevorzugt als Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere sind solche, die

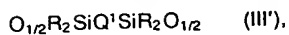
(a) Siloxaneinheiten der Formel



(b) je Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel



(c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel

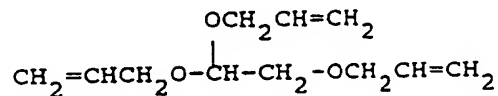


5

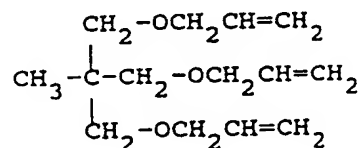
wobei R, Q und Q' die oben dafür angegebene Bedeutung haben, enthalten.

Beispiele für mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), die in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, sind solche der Formel

10

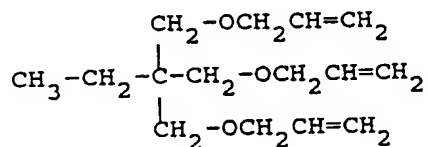


15



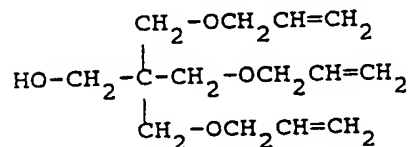
20

25

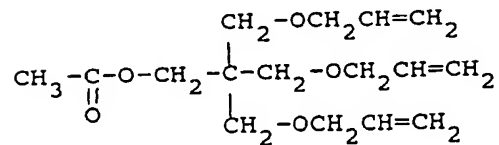


30

35

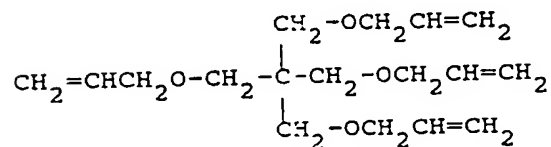


40

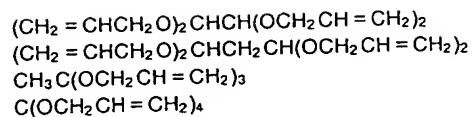


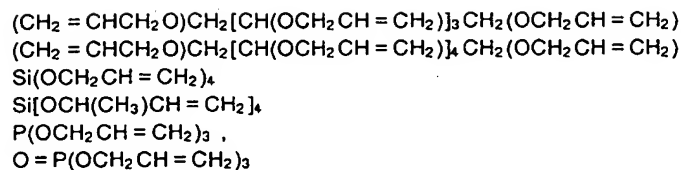
45

50

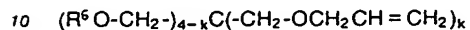


55





und



(R⁶ bedeutet Wasserstoff oder einen Rest der Formel

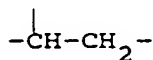
15



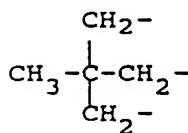
und k ist durchschnittlich 2,5 bis 3,5, bevorzugt 2,9),

20 wobei die letztgenannte Verbindung ein bevorzugtes Beispiel ist.
Beispiele für den Rest Y sind daher solche der Formel

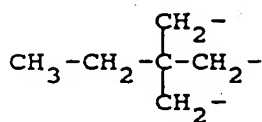
25



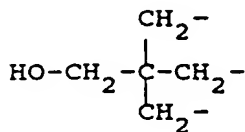
30



35

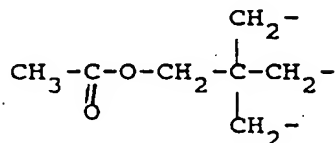


40

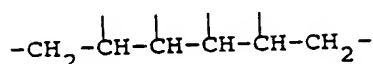
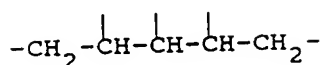
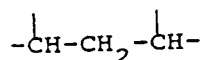
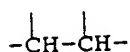
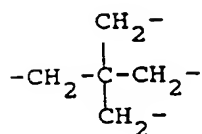


45

50



55



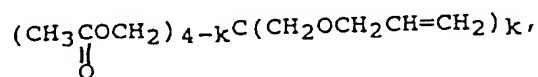
40 $\equiv \text{P}$ und $\equiv \text{P}=\text{O}$.

Verfahren zur Herstellung von organische Verbindung (1) sind in EP-B 46 731 (veröffentlicht 3. Oktober 1984, F. Lohse et al., Ciba-Geigy AG) beschrieben. Die Verbindung der Formel

45 $(\text{HOCH}_2)_{4-k}\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_k$

wobei k 2,9 ist, ist beispielsweise bei der Fa. Shell AG käuflich erwerblich und wird als Pentaerythrittriallylether vertrieben. Die Verbindung der Formel

50



55 wobei k durchschnittlich 2,5 bis 3,5, bevorzugt 2,9 ist, wird durch Umsetzung der vorstehend genannten Verbindung mit Acetanhydrid oder Isopropenylacetat gewonnen.

Vorzugsweise werden in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Organopolysiloxane (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

e 0 oder 1, durchschnittlich 0,005 bis 1,0,

f 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 1,0 bis 2,0 und die Summe e + f nicht größer als 3 ist,

bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

d 0 oder 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Besonders bevorzugt enthalten die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organopolysiloxane (2) durchschnittlich 2 bis 6 Si-gebundene Wasserstoffatome.

Die Organopolysiloxane (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 0,5 bis 20 000 mPa·s bei 25 °C, bevorzugt 5 bis 1000 mPa·s bei 25 °C.

Beispiele für Organopolysiloxane (2) sind Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan- und Dimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Phenylmethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan- und Methylsiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan- und Phenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Diphenylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Phenylsiloxaneinheiten und Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Phenylsiloxaneinheiten.

Verfahren zum Herstellen von Organopolysiloxanen mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül, auch von solchen der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt.

Organische Verbindung (1) wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, daß aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organopolysiloxan (2) im Verhältnis von vorzugsweise 1,5 : 1 bis 20 : 1, bevorzugt 2 : 1 bis 10 : 1, vorliegt. Organische Verbindung (1) kann mit Organopolysiloxan (2) in Abhängigkeit ihrer Funktionalität und ihres Molekulargewichtes annähernd beliebig in sehr weiten Grenzen kombiniert werden. Ein Verhältnis C = C : SiH von größer als 20 : 1 führt aber ausschließlich zur Monohydrosilylierung der organischen Verbindung (1), was nicht bevorzugt ist.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (3) können auch in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (3) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylen-dipyridinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxydethylenplatin-(II)-dichlorid sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin gemäß US-A 4 292 434, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin, oder Ammonium-Platinkomplexe gemäß EP-B 110 370.

Der Katalysator (3) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 1000 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 100 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), eingesetzt.

Die Additionsreaktion (oder Hydrosilylierungsreaktion) in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, sie kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird die Hydrosilylierung vorzugsweise bei einer Temperatur von 50 °C bis 150 °C, bevorzugt 80 °C bis 130 °C durchgeführt.

In der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

Von den in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymeren wird vorzugsweise überschüssige organische Verbindung (1) sowie gegebenenfalls mitverwendetes inertes organisches Lösungsmittel destillativ entfernt.

Die in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymere sind in der EP-A 0 439 778 beschrieben.

In der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Doppelbindung in den Alkenylgruppen A der Formel



umgelagert zu dem dem Ethersauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom in Gegenwart von diese Doppelbindungsumlagerung fördernde Katalysatoren (4).

In der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die gleichen Katalysatoren (4) eingesetzt werden die auch bisher zur Förderung einer solchen Umlagerung der Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Beispiele für Katalysatoren (4) sind metallisches oder feinverteiltes Platin, Ruthenium, Rhodium und Palladium, wobei sich diese Metalle jeweils auf Trägern wie Aktivkohle befinden können, und Verbindungen oder Komplexe dieser Elemente, die in dem in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxanocopolymeren löslich sind oder an Trägern wie Aktivkohle oder polymere Phosphinliganden fixiert sind. Beispiele für bevorzugte Katalysatoren (4) sind solche der Formel $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$.

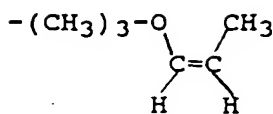
Der Katalysator (4) wird vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 1000 Gew.-ppm, bevorzugt 5 bis 100 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Metall und bezogen auf das Gesamtgewicht von organischer Verbindung (1) und Organopolysiloxan (2), eingesetzt.

Als Katalysatoren (4) können auch starke Basen, wie Kaliumtert.-butylat, verwendet werden, doch sind diese aufgrund der hohen Einsatzmengen nicht bevorzugt. Umlagerung von Doppelbindungen mit diesen starken Basen sind in C. C. Price, JACS 83, 1772 (1961) und G. Kesslin, J. Org. Chem. 31, 2682 (1966) beschrieben.

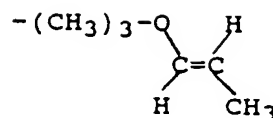
Zur Umlagerung der Doppelbindung zu dem dem Ethersauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom in den Alkenylgruppen A wird das aus der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens gewonnene Alkenylgruppen aufweisende Siloxanocopolymer mit dem Katalysator (4) vermischt und die Mischung erhitzt. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 200 °C, bevorzugt von 120 bis 150 °C, vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), und vorzugsweise in einer Zeit von 0,5 bis 20 Stunden, bevorzugt 4 bis 10 Stunden, durchgeführt. Vorzugsweise wird kein Lösungsmittel mitverwendet.

Wird in der 1. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens die organische Verbindung (1) nicht destillativ entfernt, lagern sich auch die Alkenylgruppen A in der organischen Verbindung (1) in Alkenyloxygruppen B um. Von den in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxanocopolymeren kann die umgelagerte organische Verbindung (1) destillativ entfernt werden. Wird sie nicht entfernt, ist sie aufgrund ihres Gehaltes an Alkenyloxygruppen B zur kationischen Polymerisation oder Copolymerisation mit den Alkenyloxygruppen des Siloxanocopolymeren befähigt.

Das in der 2. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxanocopolymer ist ein cis-/trans-Isomerengemisch in Bezug auf die Alkenyloxygruppen, wobei das cis-Isomere meistens überwiegt. Beispielsweise wenn die Alkenyloxygruppe ein 1-Propenyloxypropylrest ist, so liegt folgendes Isomerengemisch vor:

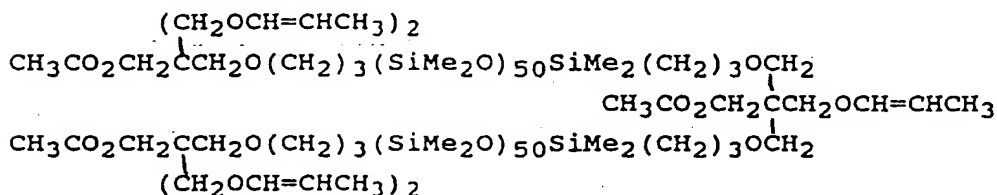
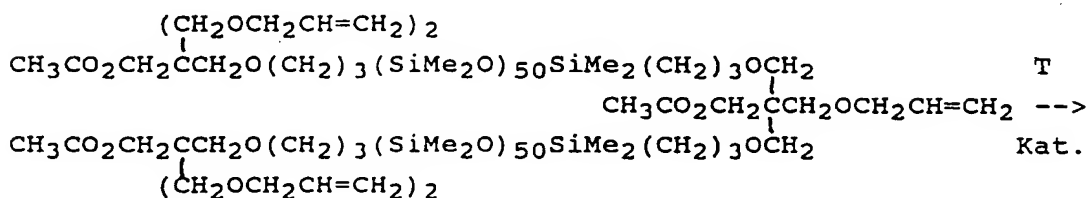
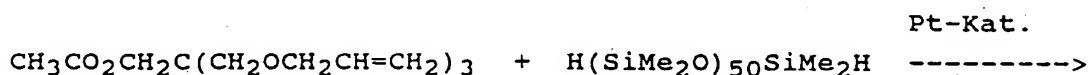


cis-



trans-

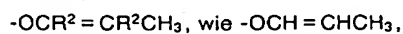
Das erfindungsgemäße 2-Stufen-Verfahren läuft nach folgendem Reaktionsschema ab beispielhaft dargestellt durch Einsatz von Pentaerythrittrialyletheracetat als organische Verbindung (1) und einem α,ω -Dihydrogendimethylpolysiloxan als Organopolysiloxan (2):



Der Reaktionsablauf und damit das erhaltene Endprodukt hängt entscheidend von dem in der 1. Stufe eingesetzten Verhältnis von C=C-Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff in Organopolysiloxan (2) ab. Es werden je nach eingesetztem Verhältnis C=C:SiH - wobei das Verhältnis C=C:SiH immer größer als 1 sein muß - Siloxancopolymere erhalten, die am Kettenende und entlang der Kette freie Alkenylgruppen A der Formel



aufweisen, wobei es zu Verzweigungen entlang der Kette kommen kann durch Weiterreaktion der freien Alkenylgruppen entlang der Kette mit den Si-gebundenen Wasserstoffatomen des Organopolysiloxans (2). In der 2. Stufe wird dann die Doppelbindung in den freien Alkenylgruppen A umgelagert und es werden freie Alkenyloxygruppen B der Formel



erhalten. In der 1. Stufe werden in Gegenwart von den Platinkatalysatoren die Allyloxygruppen, $\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, bereits in einem geringen Ausmaß (bis zu 15 Mol%) zu Propenyloxygruppen, $\text{-OCH}=\text{CHCH}_3$, umgelagert, so daß in der 2. Stufe sich ein Gleichgewicht zwischen Allyloxy- und

Propenyloxygruppen einstellt, in dem das Verhältnis von Allyloxygruppen zu Propenyloxygruppen üblicherweise 4:96 beträgt, also ein Umsatz in bezug auf die Propenyloxygruppen von ca. 96 % erzielt wird.

Die verschiedenen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens können in ein und demselben Reaktionsgefäß hintereinander oder in von einander getrennten Reaktionsgefäßen durchgeführt werden. Vorzugsweise wird es in ein und demselben Reaktionsgefäß hintereinander durchgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere sind in einer durch Licht initiierten, kationischen Polymerisation vernetzbar. Als Katalysatoren für die durch Licht initiierte Vernetzung können beispielsweise die in US-A 4 279 717 (ausgegeben 21. Juli 1981, Eckberg et al., General Electric Company) beschriebenen Bis-(dodecylphenyl)iodoniumsalze, wie Bis-(dodecylphenyl)iodoniumhexafluoroantimonat oder Bis-(dodecylphenyl)iodoniumhexafluoroarsenat verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren vorzugsweise enthaltend Einheiten der Formel (I), (II) und gegebenenfalls mindestens eine der Einheiten der Formel (III), (IV) oder (V), bevorzugt enthaltend Einheiten der Formel (I'), (II') und (III'), in durch Licht vernetzbare Zusammensetzungen auf Grundlage von vorstehend genannten Siloxancopolymeren.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere durch Ultraviolettlicht vernetzt, wobei solches mit Wellenlängen im Bereich von 200 bis 400 nm bevorzugt ist. Das Ultraviolettlicht kann z.B. in Xenon-, Quecksilbernieder-, Quecksilbermittel- oder Quecksilberhochdrucklampen erzeugt werden. Zur Vernetzung durch Licht ist auch solches mit einer Wellenlänge von 400 bis 600 nm, also sogenanntes "Halogenlicht", geeignet. Die erfindungsgemäßen Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere können durch Licht im sichtbaren Bereich vernetzt werden, wenn handelsübliche Photosensibilisatoren mitverwendet werden.

Die kationische Polymerisation der erfindungsgemäßen Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere kann natürlich auch durch dafür übliche Brönsted- oder Lewisäuren eingeleitet werden.

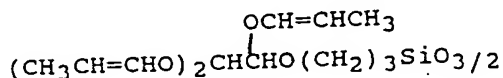
Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren zur Herstellung von durch Licht vernetzbare Überzüge.

Beispiele für Oberflächen, auf welche die erfindungsgemäßen Überzüge aufgebracht werden können, sind diejenigen von Papier, Holz, Kork, Kunststofffolien, z.B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, keramischen Gegenständen, Glas, einschließlich Glasfasern, Metallen, Pappen, einschließlich solcher aus Asbest, und von gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen organischen Fasern.

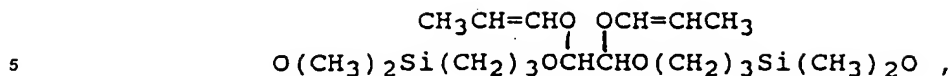
Das Auftragen der erfindungsgemäßen Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren auf die zu überziehenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, Sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravurüberzugsvorrichtung, Messer- oder Rakelbeschichtung.

Beispiel 1:

89 g 1,1,2,2-Tetraallyloxyethan werden mit 5,4 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 110 °C erwärmt. Zu dieser Mischung werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei 110 °C 581 g eines α,ω -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 250 mg Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach ca. 3 Stunden Rühren bei 110 °C sind 98 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des α,ω -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Bei 120 °C und 10⁻³ hPa werden dann alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Zu dem Umsetzungprodukt werden dann bei 130 °C und 1020 hPa (abs.) unter Stickstoffatmosphäre 110 mg RuHCl(Ph₃P)₃ zugesetzt und die Mischung 16 Stunden lang bei 130 °C gerührt. Es wird eine klare, gelbe Flüssigkeit mit einer Viskosität von ca. 1100 mPa·s bei 25 °C erhalten. Das so gewonnene Siloxancopolymer enthält im wesentlichen neben Dimethylsiloxaneinheiten, Siloxaneinheiten der Formel



und Brückeneinheiten der Formel



wobei bei den 1-Propenyloxygruppen, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHO}-$, gemäß dem ^1H -NMR-Spektrum das Verhältnis von cis-Isomer zu trans-Isomer 70 : 30 beträgt. Das 1-Propenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymer besitzt ein Äquivalentgewicht von ca. 1300 g pro Mol C=C-Doppelbindung.

Beispiel 2:

114,4 g Trimethylolpropanallylether (hergestellt gemäß EP-B 46 731) mit einer Jodzahl (= Zahl, die angibt, wieviel g Jod von 100 g Substanz gebunden werden) von 266 werden mit 3,8 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 105°C erwärmt. Zu dieser Mischung werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei 105°C 273 g eines α,ω -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 0,6 g Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach ca. 4 Stunden Rühren bei 105°C sind 99 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des α,ω -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Bei 120°C und 10^{-3} hPa werden dann alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Zu dem Umsetzungsprodukt werden dann bei 130°C und 1020 hPa (abs.) unter Stickstoffatmosphäre 200 Gew.-ppm $\text{RuHCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ zugesetzt und die Mischung 8 Stunden lang bei 130°C gerührt. Es werden 315 g eines klaren, fast farblosen Öls mit einer Viskosität von $380 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ bei 25°C erhalten. Das so gewonnene 1-Propenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymer besitzt ein Äquivalentgewicht von ca. 900 g pro Mol C=C-Doppelbindung.

Beispiel 3:

48 g Pentaerythrittriallether mit einer Jodzahl von 281 (käuflich erwerblich bei der Fa. Shell) werden mit 2,2 mg Platin in Form einer Lösung von Platintetrachlorid in 1-Octen vermischt und die Mischung wird auf 105°C erwärmt. Zu dieser Mischung werden unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei 105°C 435 g eines α,ω -Dihydrogendimethylpolysiloxans, das 0,046 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff enthält, zugetropft. Nach ca. 8 Stunden Rühren bei 105°C sind 98 % der Si-gebundenen Wasserstoffatome des α,ω -Dihydrogendimethylpolysiloxans umgesetzt. Bei 120°C und 10^{-3} hPa werden dann alle flüchtigen Bestandteile destillativ entfernt. Nach dem Filtrieren werden zu dem Umsetzungsprodukt dann bei 130°C und 1020 hPa (abs.) unter Stickstoffatmosphäre 76 mg $\text{RuHCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ zugesetzt und die Mischung 8 Stunden lang bei 130°C gerührt. Es wird ein 1-Propenyloxygruppen aufweisendes Siloxancopolymer erhalten, das eine Viskosität von $1190 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ hat, das eine 1-Propenyloxygruppe pro 32 Siliziumatome besitzt und ein Äquivalentgewicht von ca. 2400 g pro Mol C=C-Doppelbindung aufweist. Das Verhältnis von cis-Isomer zu trans-Isomer beträgt bei den 1-Propenyloxygruppen oxygruppen 70 : 30. Folgende Daten werden aus dem ^1H -NMR-Spektrum erhalten:

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3):	
trans-Isomer: (30 Mol-%)	$\delta = 4,78 \text{ ppm}$ (1H, $\text{CH}_3\text{-CH=}$), $6,22 \text{ ppm}$ (1H, $=\text{CH-O-}$).
cis-Isomer: (70 Mol-%)	$\delta = 4,37 \text{ ppm}$ (1H, $\text{CH}_3\text{-CH=}$), $5,95 \text{ ppm}$ (1H, $=\text{CH-O-}$).

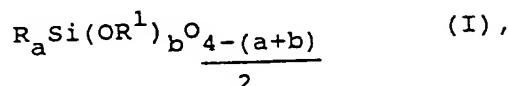
Beispiel 4:

Zu 100 g des in Beispiel 3 hergestellten Siloxancopolymeren werden 2 g einer 50 %-igen Lösung von Bis-(dodecylphenyl)jodonium-hexafluoroantimonat, das gemäß US-A 4 279 717 hergestellt wurde, in Propylencarbonat zugegeben. Die Mischung wird mit einem Glasstab auf mit Polyethylen beschichtetes Papier in einer Dicke von 3 μ aufgetragen. In einem Abstand von 10 cm zum beschichteten Substrat sind zwei Quecksilbermitteldrucklampen mit einer Leistung von 80 Watt/cm Leuchtlänge angebracht. Nach weniger als zwei Sekunden UV-Belichtung wird ein klebfreier Überzug erhalten, der Klebstoff abweisend gegenüber mit Acrylatkleber beschichtete Papieretiketten ist.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxanopolymere enthaltend
(a) Siloxaneinheiten der Formel



10

wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

15

R¹ gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatom(en) je Rest, die durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein können, bedeutet,

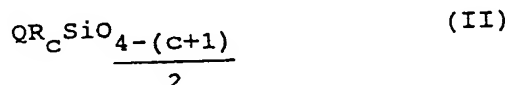
a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1, 2 oder 3

und die Summe a + b nicht größer als 3 ist,

20

(b) je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel



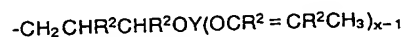
25

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

c 0, 1 oder 2 ist,

Q einen Rest der Formel

30



bedeutet, wobei R² gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,

35

Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH

- OR³ (wobei R³ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)

- OSiR⁴₃ (wobei R⁴ einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl-, oder Phenylrest bedeuten)

40



45

(wobei R³ die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)

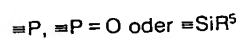
substituiert sein kann

oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe

50

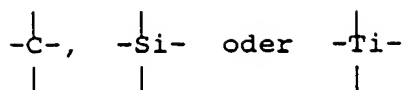
unterbrochen sein kann,

oder einen dreiwertigen Rest der Formel



55

bedeutet, wobei R⁵ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet, oder ein vierwertiges Element, wie



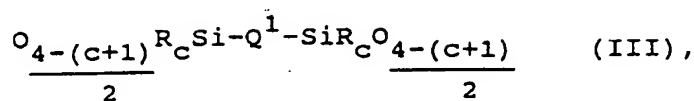
5

bedeutet und
 x 3, 4, 5 oder 6 ist,
 und gegebenenfalls

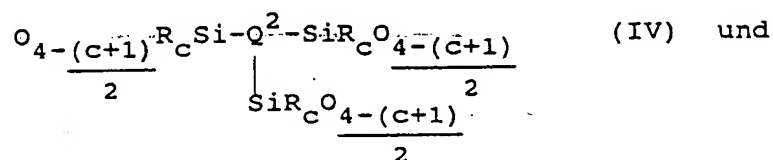
10

(c) je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe von Einheiten der Formel

15

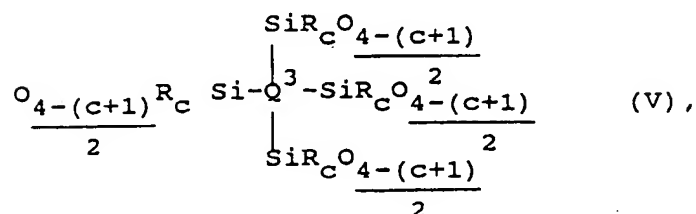


20



25

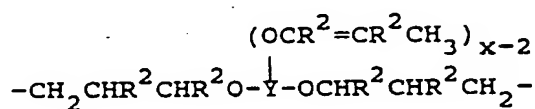
30



35

wobei R und c die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 Q¹ einen Rest der Formel

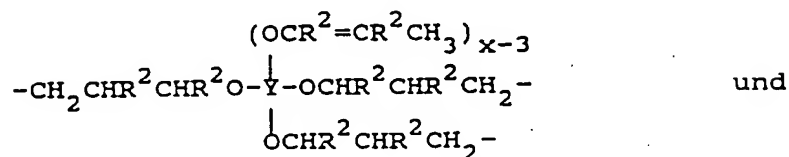
40



45

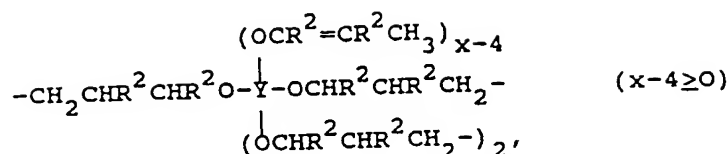
Q² einen Rest der Formel

50



55

Q³ einen Rest der Formel



5

10 wobei R^2 , Y und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben, bedeutet.

2. Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie Siloxaneinheiten der Formel (I), je Molekül mindestens eine Siloxaneinheit der Formel (II) und je Molekül mindestens eine Einheit ausgewählt aus der Gruppe der Einheiten der Formel (III), (IV) und (V) enthalten.

15

3. Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten

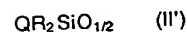
(a) Siloxaneinheiten der Formel

20



(b) je Molekül mindestens zwei Siloxaneinheiten der Formel

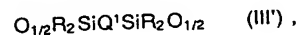
25



und

(c) je Molekül mindestens eine Einheit der Formel

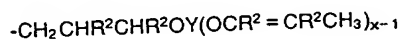
30



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

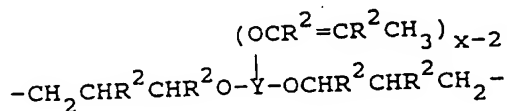
Q einen Rest der Formel

35



Q' einen Rest der Formel

40



45

bedeutet, wobei R^2 gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest bedeutet,

x 3, 4, 5 oder 6 ist und

Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

50

der durch Gruppen der Formel

- OH

- OR^3 (wobei R^3 einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)

- OSiR_3^4 (wobei R^4 einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)

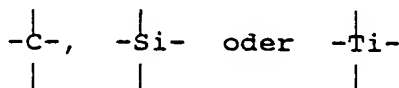
55



(wobei R³ die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder
 - X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)
 substituiert sein kann
 oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe
 unterbrochen sein kann,
 oder einen dreiwertigen Rest der Formel

$\equiv\text{P}$, $\equiv\text{P}=\text{O}$ oder $\equiv\text{SiR}^5$

bedeutet, wobei R⁵ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en)
 je Rest bedeutet,
 oder ein vierwertiges Element, wie



bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung der Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxanopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1. Stufe eine mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



wobei R² gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,

x 3, 4, 5 oder 6 ist und

Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
 der durch Gruppen der Formel

- OH
- OR³ (wobei R³ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- OSiR⁴ (wobei R⁴ einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)



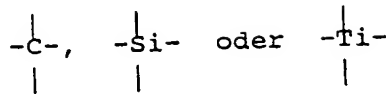
(wobei R³ die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder
 - X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)
 substituiert sein kann
 oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe
 unterbrochen sein kann,
 oder einen dreiwertigen Rest der Formel

$\equiv\text{P}$, $\equiv\text{P}=\text{O}$ oder $\equiv\text{SiR}^5$

bedeutet, wobei R⁵ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je

Rest bedeutet,
oder ein vierwertiges Element, wie

5



10

bedeutet,
mit einem Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in
Gegenwart von einem die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an eine aliphatische Doppelbin-
dung fördernden Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatische
Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2)
ein solches ist, daß Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei
Alkenylgruppen A der Formel

15



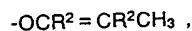
20

wobei R² die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden und dann
in einer 2. Stufe

25

die Doppelbindung in den Alkenylgruppen A zu dem dem Ethersauerstoffatom benachbarten Kohlen-
stoffatom umgelagert wird durch Erhitzen des in der 1. Stufe gewonnenen Alkenylgruppen aufweisen-
den Siloxancopolymeren in Gegenwart eines eine solche Umlagerung der Doppelbindung fördernden
Katalysators (4), wobei Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnittlich mehr
als zwei Alkenyloxygruppen B der Formel

30

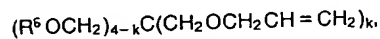


35

wobei R² die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) solche der
Formel

35



wobei R⁶ Wasserstoff oder einen Rest der Formel

40



bedeutet und k durchschnittlich 2,5 bis 3,5 ist, verwendet wird.

45

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan (2) mit mindestens
einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solches der allgemeinen Formel



50

wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18
Kohlenstoffatom(en) je Rest,

55

d 0 oder 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

verwendet wird.

7. Verwendung der Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere nach Anspruch 1, 2 oder 3 in durch Licht vernetzbare Zusammensetzungen auf Grundlage von vorstehend genannten Organopolysiloxanen.
- 5 8. Verwendung der Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymere nach Anspruch 1, 2 oder 3 zur Herstellung von durch Licht vernetzbare Überzüge.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß in einer 1 Stufe eine mehr als zwei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



15 wobei R² gleich oder verschieden ist, ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest bedeutet,

x 3, 4, 5 oder 6 ist und

Y einen dreiwertigen, vierwertigen, fünfwertigen oder sechswertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

der durch Gruppen der Formel

- OH
- OR³ (wobei R³ einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet)
- OSiR³ (wobei R³ einen Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, tert.-Butyl- oder Phenylrest bedeutet)



30 (wobei R³ die oben dafür angegebene Bedeutung hat) oder

- X (wobei X ein Halogenatom bedeutet)
- substituiert sein kann

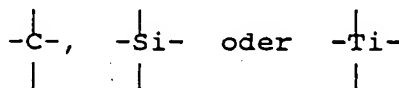
oder durch mindestens ein Sauerstoffatom, Schwefelatom oder eine Carbonylgruppe unterbrochen sein kann,

oder einen dreiwertigen Rest der Formel



40 bedeutet, wobei R⁵ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet,

oder ein vierwertiges Element, wie



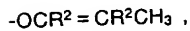
50 bedeutet,

mit einem Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül in Gegenwart von einem die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernden Katalysator (3) umgesetzt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatische Doppelbindung in organischer Verbindung (1) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Organopolysiloxan (2) ein solches ist, daß Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei Alkenylgruppen A der Formel



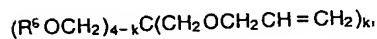
wobei R² die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden und dann
in einer 2. Stufe

die Doppelbindung in den Alkenylgruppen A zu dem dem Ethersauerstoffatom benachbarten Kohlenstoffatom umgelagert wird durch Erhitzen des in der 1. Stufe gewonnenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren in Gegenwart eines eine solche Umlagerung der Doppelbindung fördernden Katalysators (4), wobei Alkenyloxygruppen aufweisende Siloxancopolymere mit durchschnittlich mehr als zwei Alkenyloxygruppen B der Formel



wobei R² die oben dafür angegebene Bedeutung hat, erhalten werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) solche der Formel

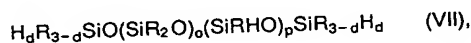


wobei R⁶ Wasserstoff oder einen Rest der Formel



bedeutet und k durchschnittlich 2,5 bis 3,5 ist, verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Organopolysiloxan (2) mit mindestens einem Si-gebundenen Wasserstoffatom je Molekül solches der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest,

d 0 oder 1,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000 und

p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet,

verwendet wird.

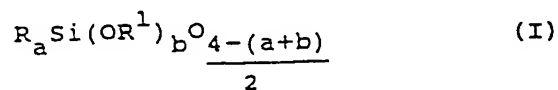
4. Verwendung von Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren herstellbar nach Anspruch 1, 2 oder 3 in durch Licht vernetzbaren Zusammensetzungen auf Grundlage von vorstehend genannten Organopolysiloxanen.

5. Verwendung von Alkenyloxygruppen aufweisenden Siloxancopolymeren herstellbar nach Anspruch 1, 2 oder 3 zur Herstellung von durch Licht vernetzbaren Überzügen.

Claims

Claims for the following Contracting States : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Siloxane copolymer which contains alkenyloxy groups and contains
(a) siloxane units of the formula



in which R denotes identical or different optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18

carbon atom(s) per radical,

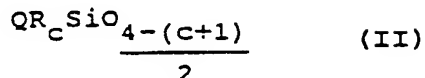
R¹ denotes identical or different alkyl radicals which have 1 to 4 carbon atom(s) per radical and can be substituted by an ether oxygen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1, 2 or 3 and

the sum of a + b is not greater than 3,

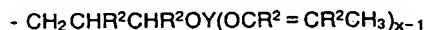
(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



in which R has the meaning given above for this radical,

c is 0, 1 or 2 and

Q denotes a radical of the formula



in which R² is identical or different and denotes a hydrogen atom or a methyl radical,

Y denotes a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula

- OH

- OR³ (in which R³ denotes an alkyl radical having 1 to 6 carbon atom(s) per radical),

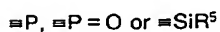
- OSiR⁴ (in which R⁴ denote a methyl, ethyl, isopropyl, tert.-butyl or phenyl radical),



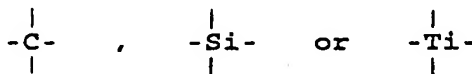
(in which R³ has the meaning given above for this radical) or

- X (in which X denotes a halogen atom),

or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulphur atom or one carbonyl group, or denotes a trivalent radical of the formula



in which R⁵ denotes a monovalent hydrocarbon radical having 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or denotes a tetravalent element, such as

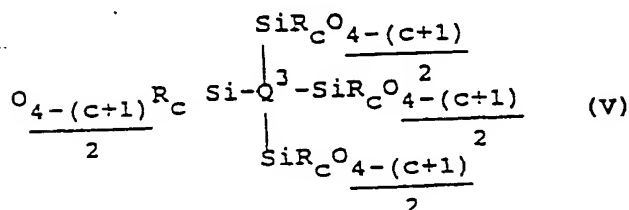
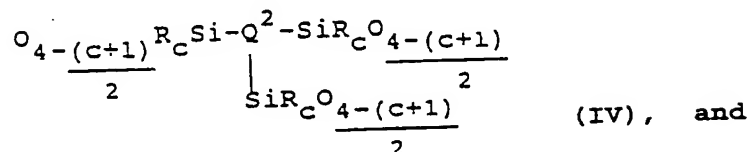
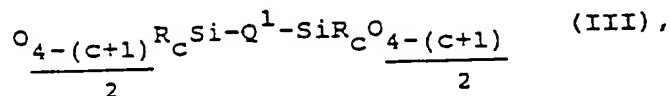


and

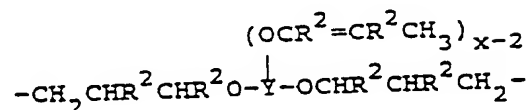
x is 3, 4, 5 or 6,

and optionally

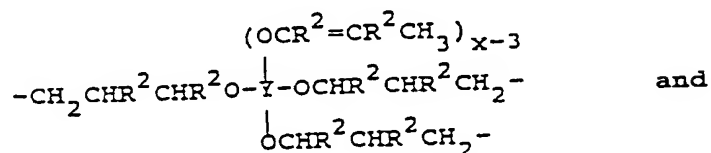
(c) at least one unit per molecule selected from the group of units of the formula



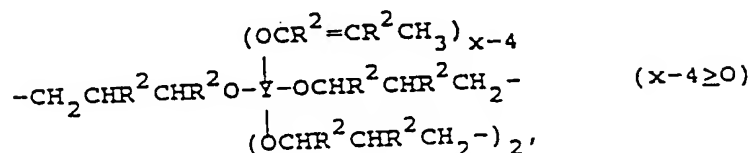
in which R and c have the meaning given above for this radical and index,
Q¹ denotes a radical of the formula



Q² denotes a radical of the formula



Q³ denotes a radical of the formula



in which R², Y and x have the meaning given above for these radicals and this index.

2. Siloxane copolymer containing alkenyloxy groups according to Claim 1, characterized in that it contains siloxane units of the formula (I), at least one siloxane unit per molecule of the formula (II) and at least one unit per molecule selected from the group comprising units of the formula (III), (IV) and (V).

5 3. Siloxane copolymer containing alkenyloxy groups according to Claim 1 or 2, characterized in that it contains

(a) siloxane units of the formula



10

(b) at least two siloxane units per molecule of the formula



15

and

(c) at least one unit per molecule of the formula



20

in which R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atom(s) per radical,

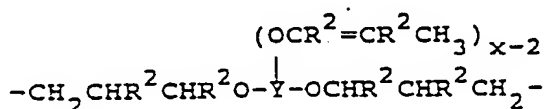
Q denotes a radical of the formula



25

Q' denotes a radical of the formula

30



in which R² is identical or different and denotes a hydrogen atom or a methyl radical,

35

x is 3, 4, 5 or 6 and

Y denotes a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula

- OH

- OR³ (in which R³ denotes an alkyl radical having 1 to 6 carbon atom(s) per radical),

40

- OSiR₃⁴ (in which R⁴ denotes a methyl, ethyl, isopropyl, tert.-butyl or phenyl radical),

-

45

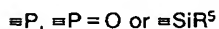


(in which R³ has the meaning given above for this radical) or

- X (in which X denotes a halogen atom),

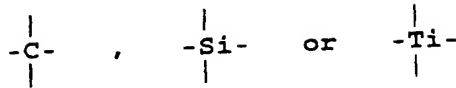
50

or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulphur atom or one carbonyl group, or denotes a trivalent radical of the formula



55

in which R⁵ denotes a monovalent hydrocarbon radical having 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or denotes a tetravalent element, such as



4. Process for the preparation of the siloxane copolymer containing alkenyloxy groups according to any of Claims 1 to 3, characterized in that, in a first stage, an organic compound (1) containing more than two aliphatic double bonds, of the general formula



in which R^2 is identical or different and denotes a hydrogen atom or a methyl radical,

x is 3, 4, 5 or 6 and

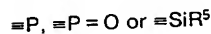
Y denotes a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula

- OH
- OR^3 (in which R^3 denotes an alkyl radical having 1 to 6 carbon atom(s) per radical),
- $OSiR_3^4$ (in which R^4 denotes a methyl, ethyl, isopropyl, tert.-butyl or phenyl radical),

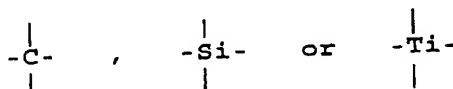


(in which R^3 has the meaning given above for this radical) or

- X (in which X denotes a halogen atom),
or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulphur atom or one carbonyl group, or
denotes a trivalent radical of the formula



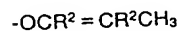
in which R^5 denotes a monovalent hydrocarbon radical having 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or denotes a tetravalent element, such as



is reacted with an organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond, the ratio employed for the aliphatic double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) being a ratio such that siloxane copolymers which contain alkenyl groups and have on average more than two alkenyl groups A of the formula

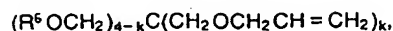


in which R^2 has the meaning given above for this radical, are obtained, and then, in a 2nd stage, the double bond in the alkenyl groups A is shifted to the carbon atom adjacent to the ether oxygen atom by heating the siloxane copolymer containing alkenyl groups obtained in the 1st stage in the presence of a catalyst (4) which promotes such a shift of the double bond, siloxane copolymers which contain alkenyloxy groups and have on average more than two alkenyloxy groups B of the formula



in which R² has the meaning given above for this radical, being obtained.

5. Process according to Claim 4, characterized in that the organic compound (1) used is one of the formula



in which R⁶ denotes hydrogen or a radical of the formula



and k is on average 2.5 to 3.5.

6. Process according to Claim 4, characterized in that the organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule which is used is one of the general formula



in which R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atom(s) per radical, d denotes 0 or 1, o denotes 0 or an integer from 1 to 1000 and p denotes 0 or an integer from 1 to 6.

7. Use of a siloxane copolymer containing alkenyloxy groups according to any of Claims 1, 2 or 3 in a composition which is based on one of the abovementioned organo-polysiloxanes and can be crosslinked by means of light.
8. Use of a siloxane copolymer containing alkenyloxy groups according to any of Claims 1, 2 or 3 for the preparation of coverings which can be crosslinked by means of light.

Claims for the following Contracting State : ES

1. Process for the preparation of the siloxane copolymer containing alkenyloxy groups characterized in that, in a first stage, an organic compound (1) containing more than two aliphatic double bonds, of the general formula



in which R² is identical or different and denotes a hydrogen atom or a methyl radical,

x is 3, 4, 5 or 6 and

Y denotes a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula

- OH
- OR³ (in which R³ denotes an alkyl radical having 1 to 6 carbon atom(s) per radical),
- OSiR₃⁴ (in which R⁴ denotes a methyl, ethyl, isopropyl, tert.-butyl or phenyl radical),

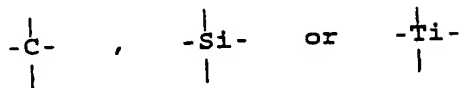


(in which R³ has the meaning given above for this radical) or

- X (in which X denotes a halogen atom),
- or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulphur atom or one carbonyl group, or denotes a trivalent radical of the formula

$\equiv P$, $\equiv P=O$ or $\equiv SiR^5$

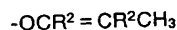
in which R^5 denotes a monovalent hydrocarbon radical having 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or denotes a tetravalent element, such as



is reacted with an organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen onto an aliphatic double bond, the ratio employed for the aliphatic double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) being a ratio such that siloxane copolymers which contain alkenyl groups and have on average more than two alkenyl groups A of the formula

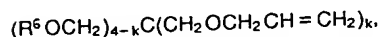


in which R^2 has the meaning given above for this radical, are obtained, and then, in a 2nd stage, the double bond in the alkenyl groups A is shifted to the carbon atom adjacent to the ether oxygen atom by heating the siloxane copolymer containing alkenyl groups obtained in the 1st stage in the presence of a catalyst (4) which promotes such a shift of the double bond, siloxane copolymers which contain alkenyloxy groups and have on average more than two alkenyloxy groups B of the formula



in which R^2 has the meaning given above for this radical, being obtained.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the organic compound (1) used is one of the formula



in which R^6 denotes hydrogen or a radical of the formula



and k is on average 2.5 to 3.5.

3. Process according to Claim 1, characterized in that the organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule which is used is one of the general formula



in which R denotes identical or different, optionally halogenated hydrocarbon radicals having 1 to 18 carbon atom(s) per radical, d denotes 0 or 1, o denotes 0 or an integer from 1 to 1000 and p denotes 0 or an integer from 1 to 6.

4. Use of a siloxane copolymer containing alkenyloxy groups which can be prepared according to Claim 1, 2 or 3 in a composition which is based on one of the above-mentioned organopolysiloxanes and can be crosslinked by means of light.

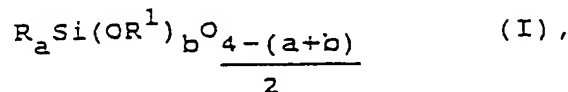
5. Use of a siloxane copolymer containing alkenyloxy groups which can be prepared according to Claim 1, 2 or 3 for the preparation of coverings which can be crosslinked by means of light.

Revendications

Revendications pour les Etats contractants suivants : AT, BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL, SE

1. Copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy contenant :

(a) des motifs siloxane répondant à la formule :



dans laquelle R désigne des radicaux hydrocarbures identiques ou différents, le cas échéant halogénés, ayant 1 à 18 atomes de carbone par radical,

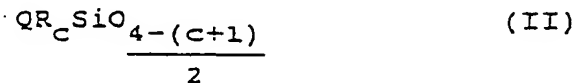
R¹ désigne des radicaux alkyle identiques ou différents ayant de 1 à 4 atomes de carbone par radical, qui peuvent être substitués par un atome d'oxygène d'éther,

a est 0, 1, 2 ou 3,

b est 0, 1, 2 ou 3,

et la somme a + b n'est pas supérieure à 3,

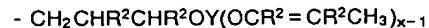
(b) par molécule, au moins un motif siloxane répondant à la formule :



dans laquelle R a la signification indiquée ci-dessus,

c est 0, 1 ou 2,

Q est un radical répondant à la formule :



dans laquelle les symboles R² sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

Y désigne un radical hydrocarboné trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent ayant de 2 à 20 atomes de carbone par radical,

qui peut être substitué par des groupes répondant aux formules :

- OH
- OR³ (dans laquelle R³ désigne un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone par radical)
- OSiR⁴₃ (dans laquelle R⁴ désigne un radical méthyle, éthyle, isopropyle, tert-butyle ou phényle)

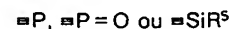


(dans laquelle R³ a la signification indiquée ci-dessus) ou

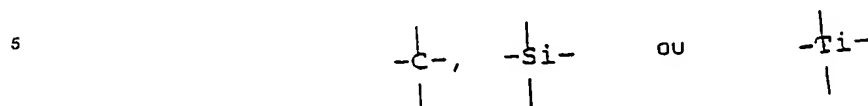
- X (dans laquelle X désigne un atome d'halogène)

ou peut être interrompu par au moins un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe carbonyle,

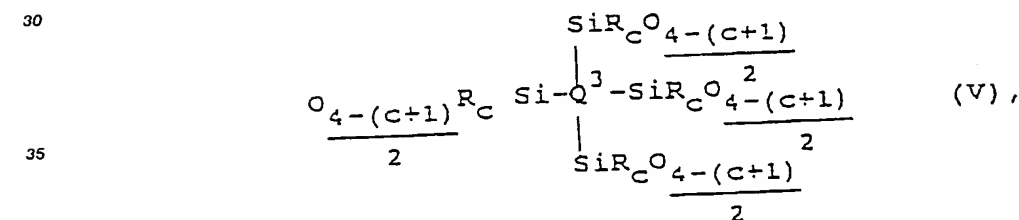
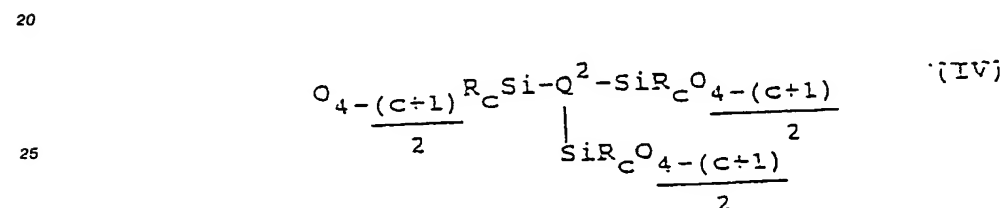
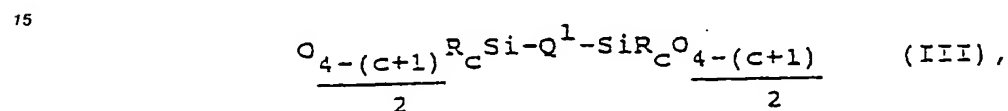
ou représente un radical trivalent répondant à la formule :



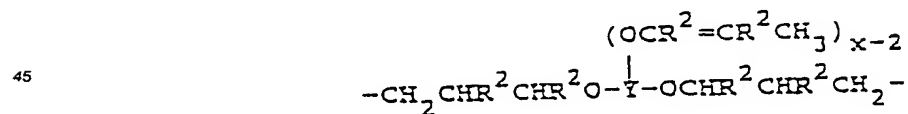
dans laquelle R^5 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 8 atomes de carbone par radical, ou représente un élément tétravalent tel que



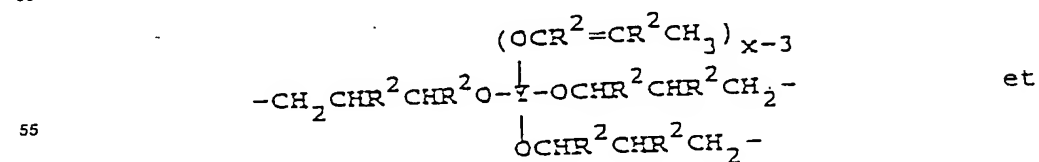
10 et
 x est 3, 4, 5 ou 6,
 et le cas échéant
 (c) par molécule au moins un motif choisi dans le groupe de motifs répondant aux formules :



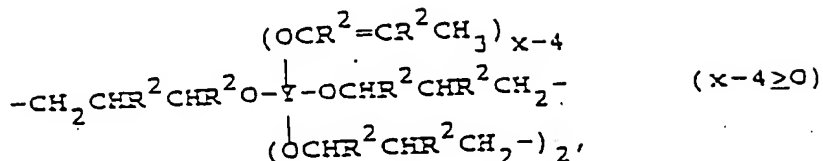
40 dans lesquelles R et c ont les significations indiquées ci-dessus,
 Q¹ désigne un radical répondant à la formule :



50 Q² désigne un radical répondant à la formule :



Q³ désigne un radical répondant à la formule :



dans lesquelles R², Y et x ont les significations indiquées ci-dessus.

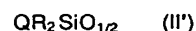
2. Copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils contiennent des motifs siloxane répondant à la formule (I), par molécule, au moins un motif siloxane répondant à la formule (II), et par molécule, au moins un motif choisi parmi les motifs répondant aux formules (III), (IV) et (V).

3. Copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce qu'ils contiennent

(a) des motifs siloxane répondant à la formule :



(b) par molécule, au moins deux motifs siloxane répondant à la formule :

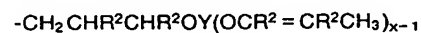


et

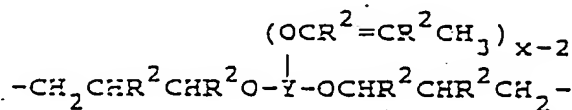
(c) par molécule, au moins un motif répondant à la formule :



dans lesquelles les symboles R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbure éventuellement halogénés comprenant 1 à 18 atomes de carbone par radical, Q est un radical répondant à la formule



Q¹ est un radical répondant à la formule



les symboles R², identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, x est 3, 4, 5 ou 6 et

Y désigne un radical hydrocarboné trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent ayant de 2 à 20 atomes de carbone par radical,

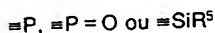
qui peut être substitué par des groupes répondant aux formules :

- OH
- OR³ (dans laquelle R³ désigne un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone par radical)
- OSiR₃⁴ (dans laquelle R⁴ désigne un radical méthyle, éthyle, isopropyle, tert-butyle ou phényle)



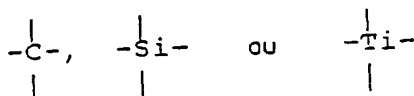
5

(dans laquelle R^3 a la signification indiquée ci-dessus) ou
 - X (dans laquelle X désigne un atome d'halogène)
 ou peut être interrompu par au moins un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe
 10 carbonyle,
 ou représente un radical trivalent répondant à la formule :



15

dans laquelle R^5 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 8 atomes de carbone
 par radical, ou représente un élément tétravalent tel que



20

4. Procédé de préparation des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy selon l'une
 25 des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que
 dans une première étape :
 on fait réagir un composé organique (1) présentant deux doubles liaisons aliphatiques répondant à
 la formule générale :

30



dans laquelle les symboles R^2 sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou un
 radical méthyle,

x est 3, 4, 5 ou 6 et

35

Y désigne un radical hydrocarboné trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent ayant de 2 à 20
 atomes de carbone par radical.

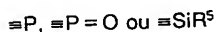
qui peut être substitué par des groupes répondant aux formules :

- OH
- OR^3 (dans laquelle R^3 désigne un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone par radical)
- 40 - OSiR_3^4 (dans laquelle R^4 désigne un radical méthyle, éthyle, isopropyle, tert-butyle ou phényle)



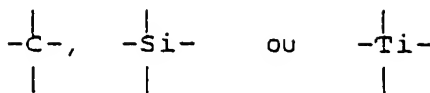
45

(dans laquelle R^3 a la signification indiquée ci-dessus) ou
 - X (dans laquelle X désigne un atome d'halogène)
 ou peut être interrompu par au moins un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe
 50 carbonyle,
 ou représente un radical trivalent répondant à la formule :



55

dans laquelle R^5 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 8 atomes de carbone par
 radical, ou représente un élément tétravalent tel que

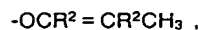


avec un polyorganosiloxane (2) ayant au moins un atome d'hydrogène lié au Si par molécule, en présence d'un catalyseur (3) favorisant la fixation d'hydrogène lié au Si sur une double liaison aliphatique, le rapport utilisé de la double liaison aliphatique présente dans le composé organique (1) à l'hydrogène lié au Si dans le polyorganosiloxane (2) étant tel que l'on obtienne des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényle ayant en moyenne plus de deux groupes alcényle A répondant à la formule :



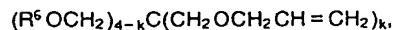
dans laquelle R^2 a la signification indiquée ci-dessus, puis dans une seconde étape :

on transpose la double liaison des groupes alcényle A sur l'atome de carbone voisin de l'atome d'oxygène de l'éther par chauffage du copolymère de siloxane présentant des groupes alcényle obtenu dans la première étape, en présence d'un catalyseur (4) favorisant une telle transposition de la double liaison, pour obtenir des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy ayant en moyenne plus de deux groupes alcényloxy B répondant à la formule



R^2 ayant la signification indiquée ci-dessus.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composé organique (1), un composé de formule



dans laquelle R^6 représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule



et k est en moyenne 2,5 à 3,5.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise comme polyorganosiloxane (2) ayant au moins un atome d'hydrogène lié au Si par molécule, un polyorganosiloxane de formule générale



dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés éventuellement halogénés présentant de 1 à 18 atomes de carbone par radical, d est 0 ou 1,

O est 0 ou un nombre entier de 1 à 1000 et

p est 0 ou un nombre entier de 1 à 6.

7. Utilisation des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy selon la revendication 1, 2 ou 3 dans des compositions réticulables par la lumière, à base des polyorganosiloxanes mentionnés ci-dessus.

8. Utilisation des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy selon la revendication 1, 2 ou 3 pour la préparation de revêtements réticulables par la lumière.

Revendications pour l'Etat contractant suivant : ES

1. Procédé de préparation de copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy, caractérisé en ce que

dans une première étape :

on fait réagir un composé organique (1) présentant deux doubles liaisons aliphatiques répondant à la formule générale :



dans laquelle les symboles R^2 sont identiques ou différents et désignent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

x est 3, 4, 5 ou 6 et

Y désigne un radical hydrocarboné trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent ayant de 2 à 20 atomes de carbone par radical.

qui peut être substitué par des groupes répondant aux formules :

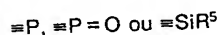
- OH
- OR^3 (dans laquelle R^3 désigne un radical alkyle ayant 1 à 6 atomes de carbone par radical)
- $OSiR_3^4$ (dans laquelle R^4 désigne un radical méthyle, éthyle, isopropyle, tert-butyle ou phényle)



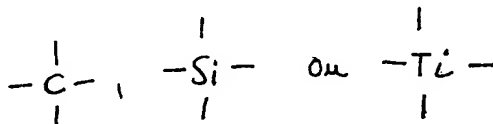
(dans laquelle R^3 a la signification indiquée ci-dessus) ou

- X (dans laquelle X désigne un atome d'halogène) ou peut être interrompu par au moins un atome d'oxygène, un atome de soufre ou un groupe carbonyle,

ou représente un radical trivalent répondant à la formule :



dans laquelle R^5 désigne un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 8 atomes de carbone par radical, ou représente un élément tétravalent tel que



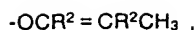
avec un polyorganosiloxane (2) ayant au moins un atome d'hydrogène lié au Si par molécule, en présence d'un catalyseur (3) favorisant la fixation d'hydrogène lié au Si sur une double liaison aliphatique, le rapport utilisé de la double liaison aliphatique présente dans le composé organique (1) à l'hydrogène lié au Si dans le polyorganosiloxane (2) étant tel que l'on obtienne des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényle ayant en moyenne plus de deux groupes alcényle A répondant à la formule :



dans laquelle R^2 a la signification indiquée ci-dessus, puis

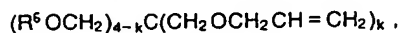
dans une seconde étape :

on transpose la double liaison des groupes alcényle A sur l'atome de carbone voisin de l'atome d'oxygène de l'éther par chauffage du copolymère de siloxane présentant des groupes alcényle obtenu dans la première étape, en présence d'un catalyseur (4) favorisant une telle transposition de la double liaison, pour obtenir des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy ayant en moyenne plus de deux groupes alcényloxy B répondant à la formule



R² ayant la signification indiquée ci-dessus.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composé organique (1), un composé de formule

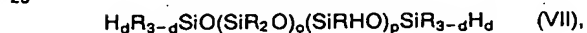


10 dans laquelle R⁶ représente un atome d'hydrogène ou un radical de formule



15 et k est en moyenne 2,5 à 3,5.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme polyorganosiloxane (2) ayant au moins un atome d'hydrogène lié au Si par molécule, un polyorganosiloxane de formule générale



dans laquelle les radicaux R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés éventuellement halogénés présentant de 1 à 18 atomes de carbone par radical,

25 d est 0 ou 1,

O est 0 ou un nombre entier de 1 à 1000 et

p est 0 ou un nombre entier de 1 à 6.

- 30 4. Utilisation de copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy et qui peuvent être préparés selon la revendication 1, 2 ou 3, dans des compositions réticulables par la lumière, à base des polyorganosiloxanes mentionnés ci-dessus.

- 35 5. Utilisation des copolymères de siloxane présentant des groupes alcényloxy et qui peuvent être préparés selon la revendication 1, 2 ou 3, pour la préparation de revêtements réticulables par la lumière.

40

45

50

55

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Consommation
et Corporations Canada

Consumer and
Corporate Affairs Canada

Bureau des brevets

Patent Office

Ottawa, Canada
K1A 0C9

(21)	(A1)	2,035,396
(22)		1991/01/31
(43)		1991/08/02
(52)		402-16
	C.R. CL.	204-91.38

5,045,6/01

(51) INTL.CL.⁵ C09D-183/07; B05D-003/06

(19) (CA) **APPLICATION FOR CANADIAN PATENT** (12)

(54) Siloxane Copolymers Containing Alkenyloxy Groups, a Process for Preparing the Same and Their Use

(72) Herzig, Christian - Germany (Federal Republic of) ;
Gilch, Doris - Germany (Federal Republic of) ;

(73) Wacker-Chemie G.m.b.H. - Germany (Federal Republic of)
;

(30) (DE) P 40 02 922.0 1990/02/01

(57) 9 Claims

Notice: The specification contained herein as filed

Canada

CCA 3254 (10-89) 41

BEST AVAILABLE COPY

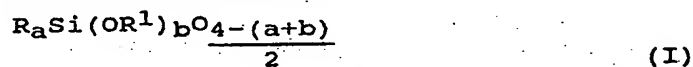
2035396

SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING
ALKENYLOXY GROUPS, A PROCESS FOR
PREPARING THE SAME AND THEIR USE

Abstract of the Disclosure

Novel siloxane copolymers containing alkenyloxy groups and containing

(a) siloxane units of the formula

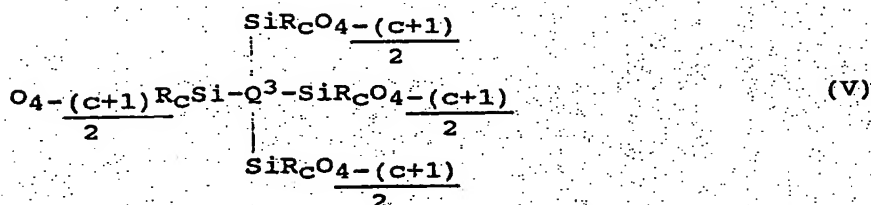
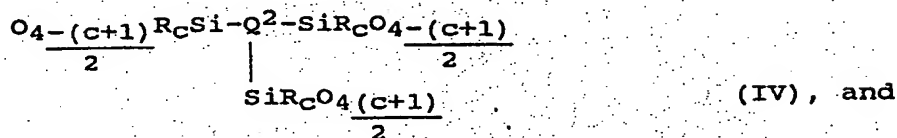
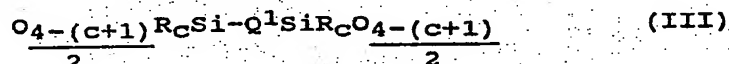


(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



and optionally

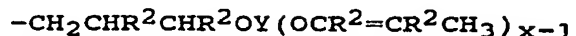
(c) at least one unit per molecule selected from the group comprising units of the formula



in which R represents the same or different hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical or halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical, R^1 represents the same or different

2035396

alkyl radicals having from 1 to 4 carbon atom(s) per radical and can be substituted by an ether oxygen atom, Q represents a radical of the formula



in which R^2 is the same or different and represents a hydrogen atom or a methyl radical,

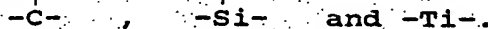
Y represents trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical having from 2 to 20 carbon atoms per radical, which can be substituted by groups of the formula

- OH,
- OR^3 ,
- OSiR^4_3 ,
- OCR^3 , or
- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
- X

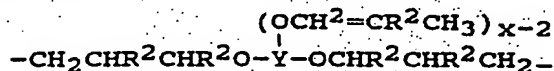
or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula



in which R^3 is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R^4 is a radical selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical, X represents a halogen atom, and R^5 is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or Y represents a tetravalent element, such as

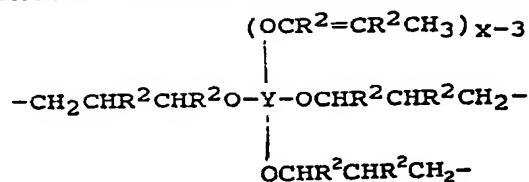


Q^1 is a radical of the formula



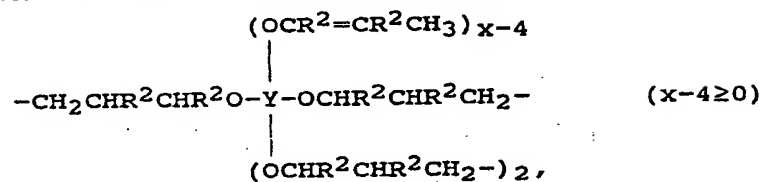
2035396

Q² represents a radical of the formula



and

Q³ represents a radical of the formula



a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1, 2 or 3,

the sum of a + b is not greater than 3

c is 0, 1 or 2 and

x is 3, 4, 5 or 6.

SILOXANE COPOLYMERS CONTAINING
ALKENYLOXY GROUPS, A PROCESS FOR PREPARING THE SAME
AND THEIR USE

The present invention relates to siloxane copolymers and more particularly to siloxane copolymers containing alkenyloxy groups and to a process for preparing the same. The invention furthermore relates to the use of the siloxane copolymers containing alkenyloxy groups in compositions which can be crosslinked by means of light.

Background of the Invention

Organopolysiloxanes which contain at least one Si-bonded vinyloxy-functional group per molecule of the formula



in which G is an alkylene radical or represents an alkylene radical which is interrupted by a divalent hetero atom or a combination of hetero atoms, are known from U.S. Patent No. 4,617,238 (published 14th October 1986, J.V. Crivello et al., General Electric Company). Compositions which can be cross-linked by means of light and which contain the organopolysiloxanes mentioned above, and onium salts which catalyze the cationic polymerization of these organopolysiloxanes are described in U.S. Patent No. 4,617,238.

The reaction of an organic compound containing four aliphatic double bonds, such as, for example, tetraallyloxyethane, with a silane containing Si-bonded hydrogen in the presence of a catalyst which promotes the addition of the Si-bonded hydrogen atom to an aliphatic double bond is described in U.S. Patent No. 4,208,319 (published 18th June 1980, P. August et al, Wacker-Chemie GmbH). Yields of organosilane containing 3 aliphatic double bonds of practically 100% of

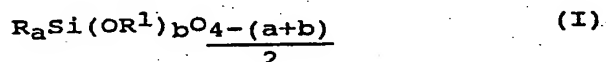
theory are obtained in this reaction. The organosilanes thus obtained are used as reinforcing additives in compositions which are based on organic polymers and fillers and can be crosslinked by means of sulfur or free radicals.

It is an object of the present invention to provide siloxane copolymers which contain alkenyloxy groups. Another object of the present invention is to provide a process for preparing siloxane copolymers containing alkenyloxy groups which allows for the introduction of more than one alkenyloxy group to a silicon atom. A further object of the present invention is to provide siloxane copolymers containing alkenyloxy groups which crosslink rapidly in the presence of light, especially ultraviolet light, to undergo cationic polymerization.

Summary of the Invention

The foregoing objects and others which will become apparent from the following description are accomplished in accordance with this invention, generally speaking, by providing alkenyloxy containing siloxane copolymers having

(a) siloxane units of the formula

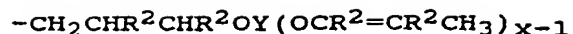


in which R represents the same or different hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical or halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical, R^1 represents the same or different alkyl radicals which have from 1 to 4 carbon atom(s) per radical and can be substituted by an ether oxygen atom, a is 0, 1, 2 or 3, b is 0, 1, 2 or 3 and the sum of a+b is not greater than 3,

(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



in which R is the same as above, c is 0, 1 or 2 and Q represents a radical of the formula



in which R^2 is the same or different and represents a hydrogen atom or a methyl radical, Y represents a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical which has from 2 to 20 carbon atoms per radical and can be substituted by groups of the formula

- OH,

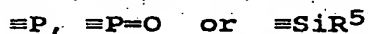
-OR³,

- OSiR⁴₃,

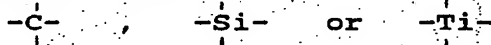
- $\begin{array}{c} \text{OCR}^3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$,

- X,

or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula



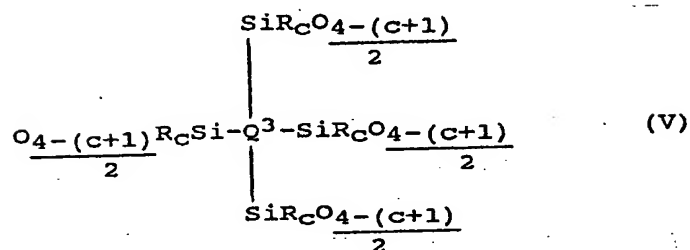
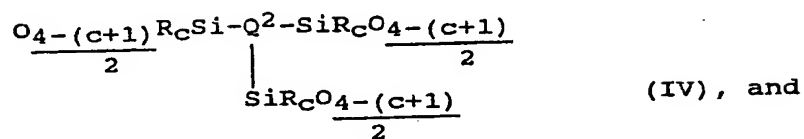
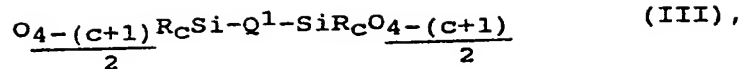
in which R^3 represents an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R^4 represents a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl or phenyl radical, X represents a halogen atom, and R^5 represents a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or Y represents a tetravalent element, such as



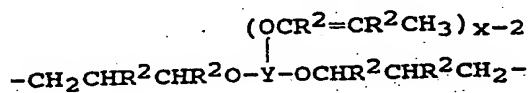
and

x is 3, 4, 5 or 6, and optionally

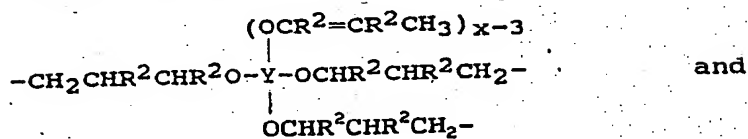
(c) at least one unit per molecule selected from the group of units of the formula



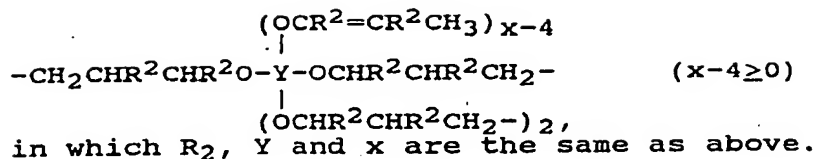
in which R and c are the same as above, Q¹ represents a radical of the formula



Q² represents a radical of the formula



Q³ represents a radical of the formula



Description of the Invention

The siloxane copolymers containing alkenyloxy groups preferably contain siloxane units of formula (I), at least one siloxane unit per molecule of formula (II) and at least one unit per molecule selected from the group comprising units of formula (III), (IV) and (V).

The invention also relates to a process for preparing siloxane copolymers containing alkenyloxy groups, which comprises, in a 1st stage, reacting an organic compound (1) containing more than two aliphatic double bonds, of the general formula

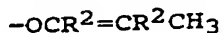


in which R^2 , Y and x are the same as above, with an organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, the ratio employed for the aliphatic double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) being a ratio such that siloxane copolymers which contain alkenyl groups and have an average of more than two alkenyl groups A of the formula



in which R^2 is the same as above, are obtained, and then, in a 2nd stage, transferring the double bond in the alkenyl groups A to the carbon atom adjacent to the ether oxygen atom by heating the siloxane copolymer containing alkenyl groups obtained in the 1st stage in the presence of a catalyst (4) which promotes such a transfer of the double bond, siloxane

copolymers which contain alkenyloxy groups and have an average of more than two alkenyloxy groups B of the formula



in which R^2 is the same as above, are obtained.

5 Preferably, x is 3 or 4 and Y is a trivalent or tetravalent radical.

The organopolysiloxanes of this invention containing alkenyloxy groups preferably have a viscosity of from 5 to 5×10^5 mPa.s at 25°C, and more preferably from 50 to 10 50,000 mPa.s at 25°C.

Examples of radicals represented by R are alkyl radicals, such as the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radical, hexyl radicals, 15 such as the n-hexyl radical, heptyl radicals, such as the n-heptyl radical, octyl radicals, such as the n-octyl radical and iso-octyl radicals, such as the 2,2,4-trimethylpentyl radical, nonyl radicals, such as the n-nonyl radical, decyl radicals, such as the n-decyl radical, dodecyl radicals, such as the n-dodecyl radical, and octadecyl radicals, such as the 20 n-octadecyl radical; cycloalkyl radicals, such as cyclopentyl, cyclohexyl and cycloheptyl radicals and methylcyclohexyl radicals; aryl radicals, such as the phenyl, naphthyl, anthryl and phenanthryl radical; alkaryl radicals, such as 25 o-, m- and p-tolyl radicals, xylyl radicals and ethylphenyl radicals; and aralkyl radicals, such as the benzyl radical and the α - and β -phenethyl radical. The methyl radical is an example of the preferred radical.

Examples of halogenated radicals represented by R 30 are halogenoalkyl radicals, such as the 3,3,3-trifluoro-n-propyl radical, the 2,2,2,2',2',2'-hexafluoroisopropyl radical and the heptafluoroisopropyl radical, and halogenaryl radicals, such as the o-, m- and p-chlorophenyl radical.

Examples of alkyl radicals represented by R^1 are 35 the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl and tert-butyl radical. The methyl and ethyl radicals are the preferred radicals. Examples of alkyl

radicals represented by R^1 which are substituted by an ether oxygen atom are the methoxyethyl and ethoxyethyl radicals.

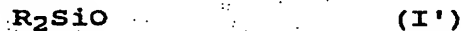
5 The radical represented by R^2 is preferably a hydrogen atom.

Examples of alkyl radicals represented by R^3 are the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl-, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radical and hexyl radicals, such as the n-hexyl radical.

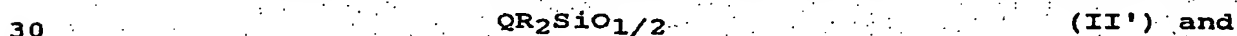
10 Examples of radicals represented by R^5 are alkyl radicals, such as the methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, 1-n-butyl, 2-n-butyl, iso-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, neo-pentyl and tert-pentyl radical, hexyl radicals, 15 such as the n-hexyl radical, heptyl radicals, such as the n-heptyl radical, octyl radicals, such as the n-octyl radical, and iso-octyl radicals, such as the 2,2,4-trimethyl-pentyl radical, alkenyl radicals, such as the vinyl and the allyl radical; cycloalkyl radicals, such as cyclopentyl, 20 cyclohexyl and cycloheptyl radicals and methylcyclohexyl radicals; aryl radicals, such as the phenyl radical; alkaryl radicals, such as o-, m- and p-tolyl radicals, xylyl radicals and ethylphenyl radicals; and aralkyl radicals, such as the benzyl radical and the α - and β -phenethyl radical.

25 Preferred siloxane copolymers containing alkenyloxy groups are those which contain

(a) siloxane units of the formula



(b) at least two siloxane units per molecule of the formula



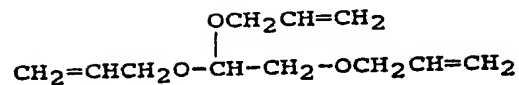
(c) at least one unit per molecule of the formula



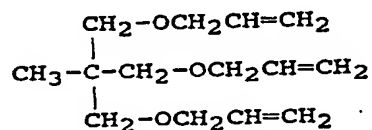
in which R, Q and Q^1 are the same as above.

35 Examples of the organic compound (1) which contains more than two aliphatic double bonds and is employed in the

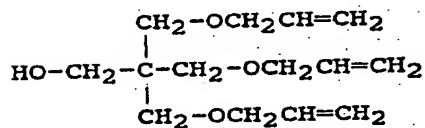
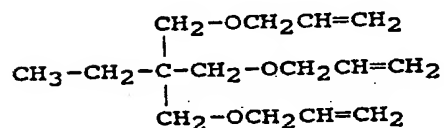
1st stage of the process of this invention are those of the formula



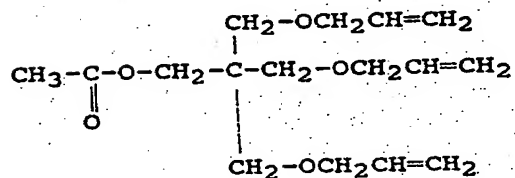
5



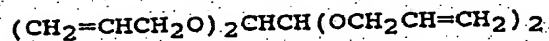
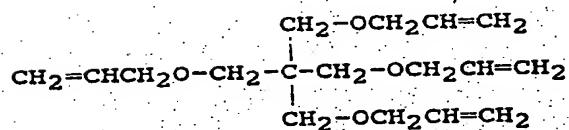
10

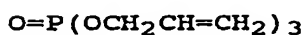
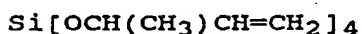
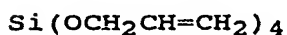
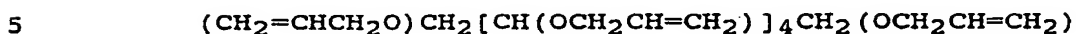
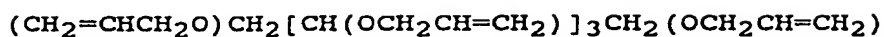
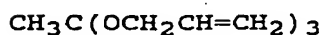
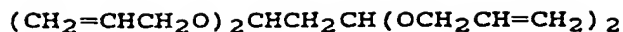


15

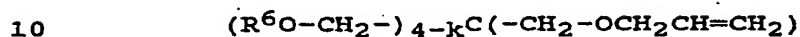


20





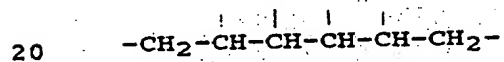
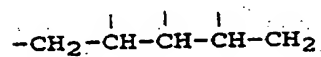
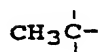
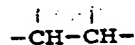
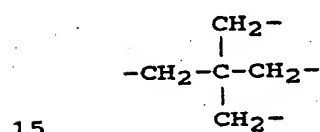
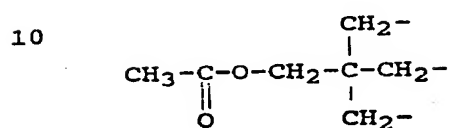
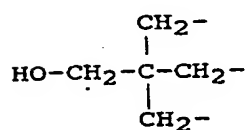
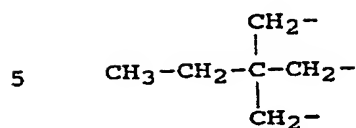
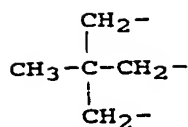
and

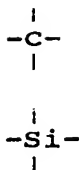


in which R^6 represents hydrogen or a radical of the formula

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{C}- \end{array}$ and k is an average of from 2.5 to 3.5, and more preferably about 2.9. The last mentioned compound is the preferred example.

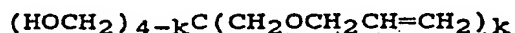
15 Examples of the radical represented by Y are those of the formula
 $-\text{CH}-\text{CH}_2-$



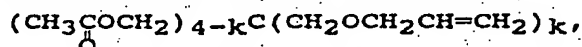


$\equiv P$ and $\equiv P=O$.

Processes for preparing organic compound (1) are described in EP-B 46,731 (published 3rd October 1984, F. Lohse et al., Ciba-Geigy AG). The compound of the formula



in which k is 2.9, is commercially available, for example from Shell AG and is marketed as pentaerythritol triallyl ether. The compound of the formula



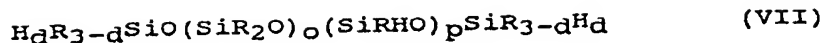
in which k is an average of from 2.5 to 3.5, and more preferably about 2.9, is obtained by reacting the compound mentioned above with acetic anhydride or isopropenyl acetate.

Organosiloxanes (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom which are preferably employed in the 1st stage of the process of this invention are those of the general formula



in which R is the same as above, e is 0 or 1, with an average of from 0.005 to 1.0, f is 0, 1, 2 or 3, with an average of from 1.0 to 2.0, and the sum of e+f is not greater than 3.

Organopolysiloxanes (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom which are preferably employed in the process of this invention are those of the general formula



in which R is the same as above, d is 0 or 1, o is 0 or an integer of from 1 to 1,000 and p is 0 or an integer of from 1 to 6.

5 The organopolysiloxanes (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule preferably have a viscosity of from 0.5 to 20,000 mPa.s at 25°C, and more preferably from 5 to 1,000 mPa.s at 25°C.

10 Examples of organopolysiloxanes (2) are copolymers of dimethylhydrogensiloxane and dimethylsiloxane units, copolymers of dimethylhydrogensiloxane, dimethylsiloxane and methylhydrogensiloxane units, copolymers of trimethylsiloxane and methylhydrogensiloxane units, copolymers of trimethylsiloxane, dimethylsiloxane and methylhydrogensiloxane units, 15 copolymers of dimethylhydrogensiloxane, dimethylsiloxane and phenylmethylsiloxane units, copolymers of dimethylhydrogensiloxane and methylsiloxane units and copolymers of dimethylhydrogensiloxane and phenylsiloxane units, copolymers of methylhydrogensiloxane and diphenylsiloxane units, copolymers of methylhydrogensiloxane, dimethylsiloxane and phenylsiloxane 20 units and copolymers of dimethylhydrogensiloxane, dimethylsiloxane and phenylsiloxane units.

25 Processes for preparing organopolysiloxanes having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule, including those of the preferred type, are generally known.

30 The organic compound (1) is employed in the process of this invention in amounts such that the ratio of the aliphatic double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is preferably from 1.5 : 1 to 20 : 1, and more preferably from 2 : 1 to 10 : 1. The organic compound (1) can be combined with the organopolysiloxane (2) almost as desired within very wide limits, depending on their functionality and their molecular weight. However, a C=C : SiH ratio of greater than 20 : 1 35 leads exclusively to monohydrosilylation of the organic compound (1), which is not preferred.

The same catalysts which have been or could have been employed to promote the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond can also be used as catalysts (3) which promote the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic multiple bond in the 1st stage of the process of this invention. The catalysts (3) are preferably a metal from the group of platinum metals or a compound or a complex from the group of platinum metals. Examples of such catalysts are metallic and finely divided platinum, which can be supported on inert carriers, such as silicon dioxide, aluminum oxide or active charcoal, and compounds or complexes of platinum, such as platinum halides, for example PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, platinum-olefin complexes, platinum-alcohol complexes, platinum-alcoholate complexes, platinum-ether complexes, platinum-aldehyde complexes, platinum-ketone complexes, including reaction products of $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and cyclohexanone, platinum-vinylsiloxane complexes, such as platinum-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complexes which contain or are free of detectable inorganically bonded halogen, bis-(gamma-picoline)-platinum dichloride, trimethylenedipyridineplatinum dichloride, dicyclopentadieneplatinum dichloride, dimethylsulfoxide-ethyleneplatinum (II) dichloride and reaction products of platinum tetrachloride with an olefin and primary amine or secondary amine or a primary and secondary amine according to U.S. Patent No. 4,292,434, such as the reaction product of platinumtetrachloride dissolved in 1-octene with sec-butylamine, or ammonium-platinum complexes according to EP-B 110,370.

Catalyst (3) is preferably employed in amounts of from 0.5 to 1,000 ppm by weight (parts by weight per million parts by weight), calculated as elemental platinum and based on the total weight of the organic compound (1) and organopolysiloxane (2).

The addition reaction (or hydrosilylation reaction) in the 1st stage of the process of this invention is preferably carried out under the pressure of the

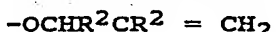
surrounding atmosphere, that is, at about 1020 hPa (absolute), but it can also be carried out under higher or lower pressures. The hydrosilylation is preferably carried out at a temperature of from 50°C to 150°C, and more preferably from 80°C to 130°C.

Inert organic solvents can also be used in the 1st stage of the process of this invention, although the additional use of inert organic solvents is not preferred. Examples of inert organic solvents are toluene, xylene, octane isomers, butyl acetate, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran and cyclohexane.

Excess organic compound (1) and the inert organic solvent, if used, are preferably removed by distillation from the siloxane copolymer which contains alkenyl groups and has been prepared in the 1st stage of the process of this invention.

The siloxane copolymers which contain alkenyl groups and have been obtained in the 1st stage of the process of this invention are described in our patent application filed on the same date.

In the 2nd stage of the process of this invention, the double bond in the alkenyl groups A of the formula



is shifted to the carbon atom adjacent to the ether oxygen atom in the presence of catalysts (4) which promote this double bond transfer.

The same catalysts (4) which have been or could have been used for promoting such a shift of the double bond can be employed in the 2nd stage of the process of this invention. Examples of catalysts (4) are metallic or finely divided platinum, ruthenium, rhodium and palladium, which may be supported on inert carriers, such as active charcoal, and compounds or complexes of these elements which are soluble in the siloxane copolymers which contain alkenyl groups and have been obtained in the 1st stage of the process of this invention or which are fixed on supports, such as active charcoal or polymeric phosphine ligands. Examples of

preferred catalysts (4) are those of the formula
 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$,
 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ and $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$.

5 The catalyst (4) is preferably employed in amounts
of from 0.1 to 1,000 ppm by weight, and more preferably from
5 to 100 ppm by weight, calculated as the elemental metal and
based on the total weight of the organic compound (1) and
organopolysiloxane (2).

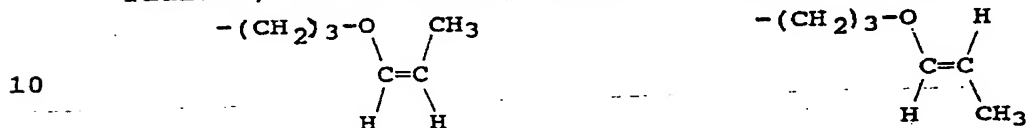
10 Strong bases, such as potassium tert-butyrate, can
also be used as catalysts (4), but these are not preferred
because of the high amounts used. The shift of double bonds
using these strong bases is described in C.C. Price, JACS
83, 1772 (1961) and G. Kesslin, J. Org. Chem. 31, 2682
(1966).

15 To shift the double bond to the carbon atom
adjacent to the ether oxygen atom in the alkenyl groups A,
the siloxane copolymer which contains alkenyl groups and has
been obtained from the 1st stage of the process of this
invention is mixed with the catalyst (4) and the mixture is
20 heated. The reaction is preferably carried out at a
temperature of from 80°C to 200°C and more preferably from
120°C to 150°C, preferably under the pressure of the
surrounding atmosphere, that is, at about 1020 hPa
(absolute), and preferably over a period of from 0.5 to 20
25 hours, and more preferably from 4 to 10 hours. Preferably,
no solvent is used.

If the organic compound (1) is not removed by
distillation in the 1st stage of the process of this
invention, the alkenyl groups A in the organic compound (1)
30 are also rearranged into alkenyloxy groups B. The
rearranged organic compound (1) can be removed by
distillation from the siloxane copolymers which contain
alkenyloxy groups and have been prepared in the 2nd stage of
the process of this invention. If it is not removed, it is
35 capable of undergoing cationic polymerization or copoly-

merization with the alkenyloxy groups of the siloxane copolymer because of its content of alkenyloxy groups B.

The siloxane copolymer which contains alkenyloxy groups and is obtained in the 2nd stage of the process of this invention is a cis/trans isomer mixture in respect to the alkenyloxy groups, the cis isomers usually predominating. For example, if the alkenyloxy group is a 1-propenyloxypropyl radical, the following isomeric mixture is present:

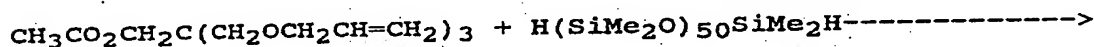


cis-

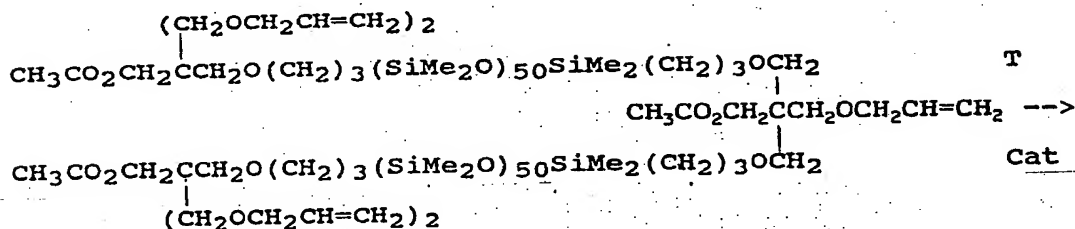
trans-

The 2-stage process of this invention proceeds in accordance with the following equation, shown by way of example by the use of pentaerythritol-triallyl ether-acetate as the organic compound (1) and an α, ω -dihydrogendimethylpolysiloxane as the organopolysiloxane (2):

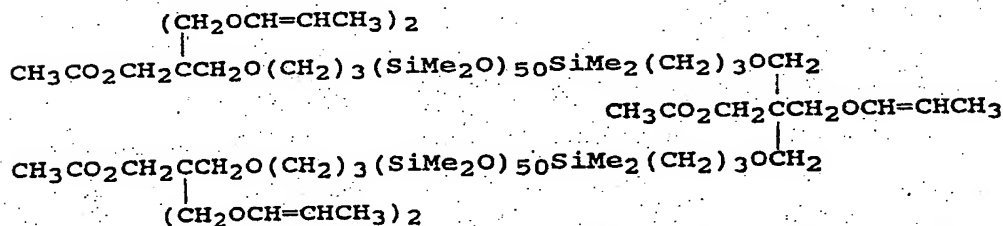
Pt Cat.



20



25



30

The course of the reaction and therefore the resulting end product is totally dependent on the ratio of C=C double bond in the organic compound (1) to Si-bonded

hydrogen in the organopolysiloxane (2) which is employed in the 1st stage. Depending on the ratio of $C=C:SiH$ employed, it is always necessary for the ratio of $C=C:SiH$ to be greater than 1, siloxane copolymers are obtained which contain free alkenyl groups A of the formula



at the chain end and along the chain, it being possible for branching to occur along the chain by further reaction of the free alkenyl groups along the chain with the Si-bonded hydrogen atoms of the organopolysiloxane (2). In the 2nd stage, the double bond in the free alkenyl groups A is then shifted and free alkenyloxy groups B of the formula

$-OCR^2=CR^2CH_3$, such as $-OCH=CHCH_3$ are obtained. The allyloxy groups, $-OCH_2CH=CH_2$, have already been rearranged into propenyloxy groups, $-OCH=CHCH_3$, to a small degree (up to 15 mol %) in the 1st stage in the presence of the platinum catalysts, so that in the 2nd stage an equilibrium is established between allyloxy and propenyloxy groups, in that the ratio of allyloxy groups to propenyloxy groups is usually 4:96, that is, a conversion of about 96% is achieved in respect of the propenyloxy groups.

The various stages of the process of this invention can be carried out in one and the same reaction vessel in succession or in reaction vessels which are separate from each other. They are preferably carried out in one and the same reaction vessel in succession. The process of this invention can be carried out batchwise, semi-continuously or continuously.

The siloxane copolymers of this invention containing alkenyloxy groups can be crosslinked in a cationic polymerization initiated by light. The bis-(dodecylphenyl)-iodonium salts described in U.S. Patent No. 4,279,717 (published 21st July 1981, Eckberg et al., General Electric Company), such as bis-(dodecylphenyl)iodonium

hexafluoroantimonate or bis-(dodecylphenyl) iodonium hexafluoroarsenate, can be used, for example, as catalysts for the crosslinking initiated by light.

5 The invention therefore relates to the use of siloxane copolymers which contain alkenyloxy groups and preferably contain units of the formula (I), (II) and if appropriate at least one of the units of the formula (III), (IV), or (V), preferably units of the formula (I'), (II') and (III'), in compositions which are based on the siloxane
10 copolymers mentioned above and can be crosslinked by light.

The siloxane copolymers of this invention containing alkenyloxy groups are preferably crosslinked by ultraviolet light, that having wavelengths in the range of from 200 to 400 nm being preferred. The ultraviolet light
15 can be generated, for example, in xenon lamps or low pressure, medium pressure or high pressure mercury lamps. Light having a wavelength of 400 to 600 nm, that is to say so-called "halogen light", is also suitable for the crosslinking by means of light. The siloxane copolymers of
20 this invention containing alkenyloxy groups can be crosslinked by light in the visible range if commercially available photosensitizers are used.

The cationic polymerization of the siloxane copolymers of this invention containing alkenyloxy groups can
25 of course also be initiated by Brönsted or Lewis acids.

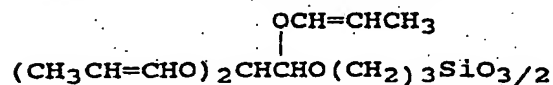
The invention also relates to the use of the siloxane copolymers of this invention containing alkenyloxy groups for the preparation of coatings which can be crosslinked by light.

30 Examples of surfaces to which the coatings of this invention can be applied are those of paper, wood, cork, plastic films, for example polyethylene films or polypropylene films, ceramic objects, glass, including glass fibers, metals, paperboard, including that of asbestos, and
35 woven and nonwoven cloth of natural or synthetic organic fibers.

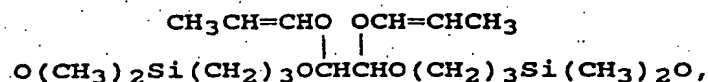
The application of the siloxane copolymers of this invention containing alkenyloxy groups to the surfaces to be coated can be carried out in any desired manner which is suitable and in many cases known for the production of coatings from liquid substances, for example by dipping, brushing, pouring, spraying, rolling on, printing, for example by means of an offset gravure transfer device, and knife or doctor-blade coating.

Example 1:

About 89 g of 1,1,2,2-tetraallyloxyethane are mixed with 5.4 mg of platinum as a solution of platinum tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to 110°C. About 581 g of an α,ω -dihydrogendimethylpolysiloxane which contains 250 mg of Si-bonded hydrogen are added dropwise to this mixture at 110°C under a nitrogen atmosphere, with stirring. After the mixture has been stirred at 110°C for about 3 hours, 98% of the Si-bonded hydrogen atoms of the α,ω -dihydrogendimethylpolysiloxane have reacted. All the volatile constituents are then removed by distillation at 120°C under 10^{-3} hPa. About 110 mg of $\text{RuHCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ are then added to the reaction product at 130°C under 1020 hPa (absolute) under a nitrogen atmosphere and the mixture is stirred at 130°C for 16 hours. A clear yellow liquid having a viscosity of about 1100 mPa.s at 25°C is obtained. The siloxane copolymer thus obtained essentially contains, in addition to dimethylsiloxane units, siloxane units of the formula



and bridged units of the formula



the ratio of cis isomer to trans isomer in the 1-propenyloxy groups, $\text{CH}_3\text{CH=CHO-}$, being 70 : 30 according

to the ^1H -NMR spectrum. The siloxane copolymer containing 1-propenyloxy groups has an equivalent weight of about 1300 g per mol of C=C double bond.

Example 2:

5 About 114.4 g of trimethylpropane-allyl ether (prepared in accordance with EP-B 46,731) having an iodine number (number which specifies how many g of iodine are bonded by 100 g of substance) of 266 are mixed with 3.8 mg of platinum in the form of a solution of platinum
10 tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to 105°C. About 273 g of an α,ω -dihydrogendimethylpoly-siloxane which contains 0.6 g of Si-bonded hydrogen are added dropwise to this mixture at 105°C under a nitrogen atmosphere, while stirring. After the mixture has been
15 stirred at 105°C for about 4 hours, 99% of the Si-bonded hydrogen atoms of the α,ω -dihydrogenmethylpolysiloxane have reacted. All the volatile constituents are then removed by distillation at 120°C under 10^{-3} hPa. About 200 ppm by weight of $\text{RuHCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ are then added to the
20 reaction product at 130°C under 1020 hPa (absolute) under a nitrogen atmosphere and the mixture is stirred at 130°C for 8 hours. About 315 g of a clear, almost colorless oil having a viscosity of $380 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$ at 25°C are obtained. The siloxane copolymer containing 1-
25 propenyloxy groups, which is obtained in this manner, has an equivalent weight of about 900 g per mol of C=C double bond.

Example 3:

30 About 48 g of pentaerythritol-triallyl ether having an iodine number of 281 (commercially obtainable from Shell) are mixed with 2.2 mg of platinum as a solution of platinum tetrachloride in 1-octene and the mixture is heated to 105°C. About 435 g of an α,ω -dihydrogendimethylpolysiloxane which contains 0.046% by weight of Si-bonded hydrogen are added dropwise to this mixture at
35 105°C under a nitrogen atmosphere, with stirring. After

the mixture has been stirred at 105°C for about 8 hours, 98% of the Si-bonded hydrogen atoms of the α,ω -dihydrogendimethylpolysiloxane have reacted. All the volatile constituents are then removed by
5 distillation at 120°C under 10^{-3} hPa. After filtration, 76 mg of $\text{RuHCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ are then added to the reaction product at 130°C under 1020 hPa (absolute) under a nitrogen atmosphere and the mixture is stirred at 130°C for 8 hours. A siloxane copolymer is obtained which
10 contains 1-propenyloxy groups and has a viscosity of $1190 \text{ mm}^2 \times \text{s}^{-1}$, contains one 1-propenyloxy group per 32 silicon atoms and has an equivalent weight of about 2400 g per mol of C=C double bond. The ratio of cis isomer to trans isomer in the 1-propenyloxy groups is 70 : 30.
15 The following data are obtained from the ^1H -NMR spectrum:

^1H -NMR spectrum (CDCl_3):

trans isomer: $\delta = 4.78 \text{ ppm}$ (1H, $\text{CH}_3\text{CH=}$),
(30 mol %) 6.22 ppm (1H, $=\text{CH-O-}$).
20 cis isomer: $\delta = 4.37 \text{ ppm}$ (1H, $\text{CH}_3\text{CH=}$),
(70 mol %) 5.95 ppm (1H, $=\text{CH-O-}$).
Example 4:

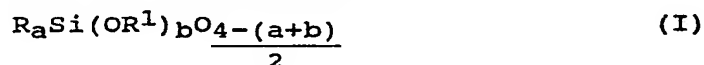
About 2 g of a 50% solution of bis-(dodecylphenyl)-
iodonium hexafluorantimonate which has been prepared
25 according to U.S. Patent No. 4,279,717 in propylene carbonate are added to 100 g of the siloxane copolymer prepared in Example 3. The mixture is applied at a thickness of 3μ , using a glass rod, to paper coated with polyethylene. Two medium pressure mercury lamps
30 having an output of 80 watt/cm luminous length are positioned at a distance of 10 cm from the coated substrate. After UV exposure for less than two seconds, a non-tacky coating is obtained which is adhesive-repellent with respect to paper labels coated with
35 acrylate adhesive.

2035396

THE EMBODIMENTS OF THE INVENTION IN WHICH AN EXCLUSIVE
PROPERTY OR PRIVILEGE IS CLAIMED ARE DEFINED AS FOLLOWS:

1. A siloxane copolymer which contains alkenyloxy groups and contains

(a) siloxane units of the formula



in which R is selected from the group consisting of hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical.

R^1 is a radical selected from the group consisting of alkyl radicals having from 1 to 4 carbon atom(s) per radical which can be substituted by an ether oxygen atom,

a is 0, 1, 2 or 3,

b is 0, 1, 2 or 3 and

the sum of a+b is not greater than 3,

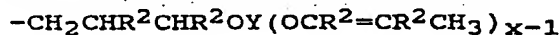
(b) at least one siloxane unit per molecule of the formula



in which R is the same as above

c is 0, 1 or 2 and

Q represents a radical of the formula



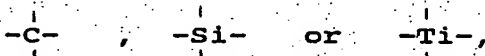
in which R^2 is a radical selected from the group consisting of a hydrogen atom or a methyl radical, Y is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical having from 2 to 20 carbon atoms per radical which can be substituted with a group from the formula

- OH,
- OR³,
- OSiR⁴₃,
- $\begin{array}{c} \text{OCR}^3, \text{ or} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
- X,

or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula

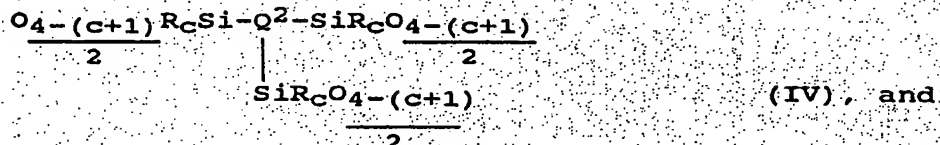
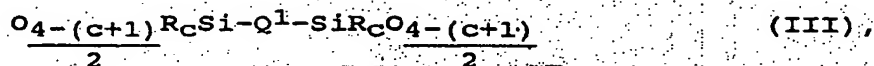


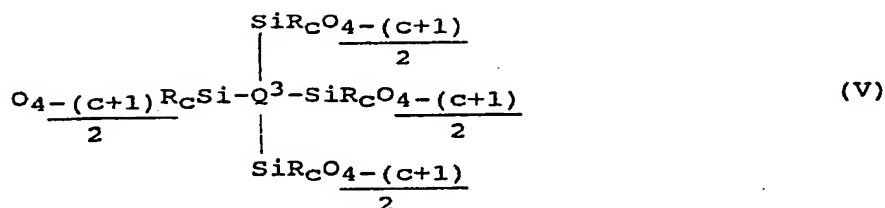
in which R³ is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R⁴ is a radical selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical, X is a halogen atom and R⁵ is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atoms(s) per radical or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of



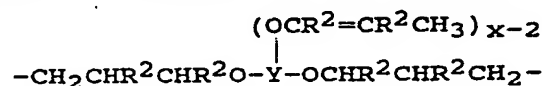
and x is 3, 4, 5 or 6 and optionally

- (c) at least one unit per molecule selected from the group consisting of units of the formula

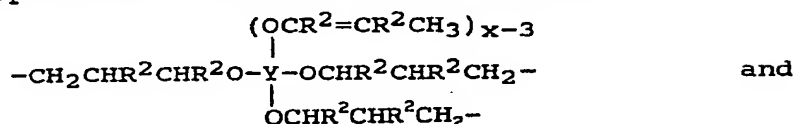




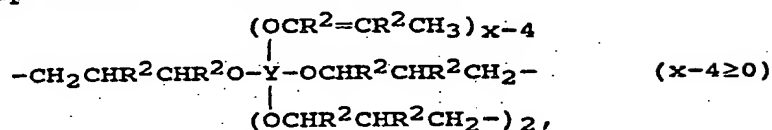
in which R and c are the same as above,
 Q^1 represents a radical of the formula



Q^2 represents a radical of the formula



Q^3 represents a radical of the formula



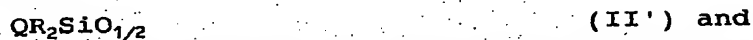
in which R^2 , Y and x are the same as above.

2. The siloxane copolymer containing alkenyloxy groups of claim 1, which contains siloxane units of formula (I), at least one siloxane unit per molecule of formula (II) and at least one unit per molecule selected from the group consisting of units of formulas (III), (IV) and (V).

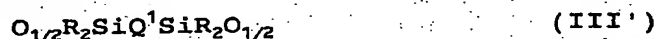
3. The siloxane copolymer containing alkenyloxy groups of claim 1 which contains (a) siloxane units represented by the formula



(b) at least two siloxane units per molecule represented by the formula



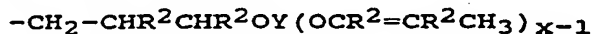
(c) at least one siloxane unit per molecule represented by the formula



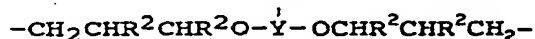
in which R is selected from the group consisting of hydro-

carbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical, and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical,

Q is a radical of the formula



Q¹ is a radical of the formula



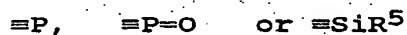
R² is a radical selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical,

x is 3, 4, 5 or 6 and

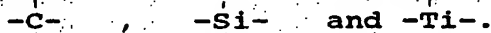
Y is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical having from 2 to 20 carbon atoms per radical, which can be substituted by groups of the formula

- OH,
- OR³,
- OSiR⁴₃,
- OCR³, or
- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
- X

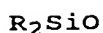
or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula



in which R³ is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R⁴ is a radical selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical, X is a halogen atom, and R⁵ is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of

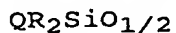


4. The siloxane copolymer containing alkenyloxy groups of claim 2 which contains (a) siloxane units represented by the formula



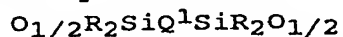
(I'),

(b) at least two siloxane units per molecule of formula (II) represented by the formula



(II') and

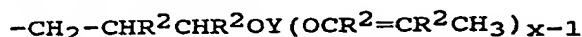
(c) at least one siloxane unit per molecule of formula (III) represented by the formula



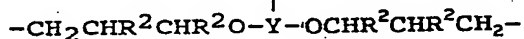
(III')

in which R is selected from the group consisting of hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical, and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical,

Q is a radical of the formula



Q¹ is a radical of the formula



R² is a radical selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical,

x is 3, 4, 5 or 6 and

Y is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical having from 2 to 20 carbon atoms per radical, which can be substituted by groups of the formula

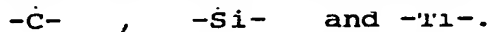
- OH,
- OR³,
- OSiR⁴₃,
- OCR³, or
- ||
O
- X

or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula



in which R³ is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R⁴ is a radical selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical, X is a halogen atom, and R⁵ is a monovalent hydrocarbon radical having

from 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of



5. A process for preparing a siloxane copolymer containing alkenyloxy groups of claim 1, which comprises in a first stage reacting an organic compound (1) containing more than two aliphatic double bonds, of the general formula



R^2 is a radical selected from the group consisting of a hydrogen atom and a methyl radical,

x is 3, 4, 5 or 6 and

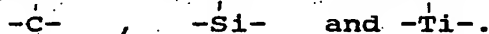
Y is a trivalent, tetravalent, pentavalent or hexavalent hydrocarbon radical having from 2 to 20 carbon atoms per radical, which can be substituted by groups of the formula

- OH,
- OR^3 ,
- OSiR^4_3 ,
- OCR^3 , or
- $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- X

or can be interrupted by at least one oxygen atom or sulfur atom or one carbonyl group, or Y represents a trivalent radical of the formula

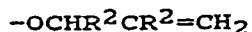


in which R^3 is an alkyl radical having from 1 to 6 carbon atom(s) per radical, R^4 is a radical selected from the group consisting of a methyl, ethyl, isopropyl, tert-butyl and phenyl radical, X is a halogen atom, and R^5 is a monovalent hydrocarbon radical having from 1 to 8 carbon atom(s) per radical, or Y represents a tetravalent element selected from the group consisting of the elements

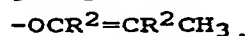


with an organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule in the presence of a catalyst (3) which promotes the addition of Si-bonded hydrogen to an aliphatic double bond, in which the ratio of the aliphatic

double bond in the organic compound (1) to the Si-bonded hydrogen in the organopolysiloxane (2) is such that siloxane copolymers are obtained which contain alkenyl groups and have an average of more than two alkenyl groups A of the formula

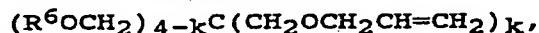


in which R^2 is the same as above, and in a 2nd stage, shifting the double bond in the alkenyl groups A to the carbon atom adjacent to the either oxygen atom by heating the siloxane copolymer containing alkenyl groups obtained in the 1st stage in the presence of a catalyst (4) which promotes a shift of the double bond, in which siloxane copolymers are obtained which contain alkenyloxy groups and have an average of more than two alkenyloxy groups B of the formula



in which R^2 is the same as above.

6. The process of claim 5, wherein the organic compound (1) has the formula



in which R^6 is selected from the group consisting of a radical of the formula



and k is an average of from 2.5 to 3.5.

7. The process of claim 5, wherein the organopolysiloxane (2) having at least one Si-bonded hydrogen atom per molecule has the general formula



in which R is a radical selected from the group consisting of hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical and halogenated hydrocarbon radicals having from 1 to 18 carbon atom(s) per radical, d is 0 or 1, o is 0 or an integer of from 1 to 1000 and p is 0 or an integer of from 1 to 6.

8. A composition which can be crosslinked by means of light which is obtained by using the siloxane copolymer containing alkenyloxy groups of claim 1.

2035396

9. A coating which may be obtained by applying a composition which contains the siloxane copolymer containing alkenyloxy groups of claim 1 to a substrate and thereafter the coated substrate is exposed to light.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)